ANNALES
AGRONOMIQUES

VOLUME 15
1964

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE
149, rue de Grenelle - PARIS-7e

ANNALES
AGRONOMIQUES

VOLUME 15 1964 NUMÉRO 1

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE
149, rue de Grenelle - PARIS-7e

Reproduction, même partielle, interdite sans autorisation des auteurs
et de l'Institut national de la Recherche agronomique.

Ann. agron., 1964, **15** (1), 5-22.

INFLUENCE DU CHAULAGE SUR LA PHYTOTOXICITÉ DE L'ALUMINIUM MOBILE D'UN SOL DE DÉFRICHE RICHE EN COLLOÏDES MINÉRAUX

C. JUSTE

Avec la collaboration technique de P. SOLDA

Station d'Agronomie,
Centre de Recherches agronomiques du Sud-Ouest, Pont-de-la-Maye (Gironde)

SOMMAIRE

On a déterminé l'influence respective de la chaux et de sels minéraux appliqués à un sol de défriche acide, riche en aluminium mobile, sur la croissance de plantules d'orge et de maïs et sur la teneur en aluminium et acide phosphorique des différentes parties de ces végétaux. Des observations sont faites concernant la description des symptômes de la toxicité de Al^{+++}, les interactions aluminium/acide phosphorique dans la plante et le mécanisme d'action des sels minéraux sur l'apparition de cette toxicité.

INTRODUCTION

Un grand nombre de sols du Sud-Ouest atlantique recouverts de forêts et de landes font actuellement l'objet de travaux de défriches (landes de Gascogne et touyas des Basses-Pyrénées notamment). Or, il arrive très souvent que malgré des apports massifs de fumure minérale des échecs de culture soient enregistrés sur ces sols qui possèdent par ailleurs des caractéristiques physiques convenables ; dans ce cas-là, on parle généralement de « maladie des défriches » qui se caractérise surtout par une réduction du développement végétatif et une diminution considérable des rendements.

De nombreuses analyses effectuées dans des échantillons de sols provenant de champs ayant présenté ce type d'accidents ont montré qu'il y avait souvent simultanéité entre l'aspect déficient des cultures et la présence de quantités notables d'aluminium échangeable ; les accidents sont beaucoup moins fréquents dès que le

pH KCl N de ces sols devient supérieur à 4,8, pH qui correspond à la limite inférieure du domaine de faible solubilité des hydroxydes d'aluminium.

L'action dépressive de fortes quantités d'aluminium mobile sur un grand nombre de plantes cultivées étant bien connue (AHMAD, 1960 ; DIOS-VIDAL, BROYER, 1962 ; JONES, 1961 ; MAGISTAD, 1925 ; NEENAN, 1960 ; RAGLAND, COLEMAN, 1959 ; RANDALL, VOSE, 1963 ; REES, SIDRAK, 1961, SCHMEHL, PEECH, BRADFIELD, 1950 ; VLAMIS, 1962 ; WRIGHT, DONAHUE, 1953), il nous a paru opportun, compte tenu de l'importance des surfaces intéressées par ce problème dans le Sud-Ouest atlantique, d'essayer de préciser le rôle de cet élément dans les échecs enregistrés lors de la mise en culture des sols de défriches. Ce travail aura plus particulièrement pour but de déterminer par une série d'essais conduits en petits vases de végétation, l'influence de certains sels minéraux sur l'extériorisation de la phytotoxicité de l'aluminium quand on les incorpore dans un sol riche en cet élément, soit en présence, soit en l'absence de chaux.

MATÉRIEL ET TECHNIQUES

1) *Matériel*

Le sol avec lequel les essais ont été réalisés est un sol dérivant du flysch crétacé Bas-Pyrénéen rentrant dans la catégorie des « sols de touyas ». Selon DARTIGUES, DELMAS et DUTIL (1963), le terme « sol de touyas » est un terme vernaculaire des Basses-Pyrénées qui désigne des zones non cultivées recouvertes en majeure partie de fougères et d'ajoncs, et qui font actuellement l'objet de nombreux travaux de défriches. Géographiquement, ces zones s'étendent sur de grandes superficies du Piémont Pyrénéen, entre la côte atlantique à l'ouest, et la région de Tarbes à l'est ; vers le sud, elles remontent jusqu'à l'altitude de 500 mètres environ et au nord, elles descendent jusqu'aux coteaux de la Chalosse. Ces terres sont essentiellement destinées à la culture du maïs ou à la transformation en herbages plus intensifs.

Le sol utilisé dont les caractéristiques figurent dans le tableau 1, provient plus précisément de la région d'Hasparren.

TABLEAU 1

Caractéristiques du sol de touyas

	En p. 1 000 de terre fine sèche						
< 2 µ	2-50 µ	S. fin	S. gros.	Mat. org.	C	N	P_2O_5 Dyer
376	434	78	41	71	31	12,6	0
	En méq. p. 100 de terre fine sèche						
Capacité totale	K^+	Na^+	Ca^{++}	Mg^{++}	Al^{+++}	pH eau	pH KCl N
18,5	0,40	0,18	0,70	0,40	4,22	4,9	4,0

La forte acidité et la présence d'une importante quantité d'aluminium échangeable constituent les traits dominants de ce sol. La pluviométrie de cette région (1 000 et 1 500 mm annuels), la température relativement douce, l'accumulation de matière organique, et le pourcentage important de colloïdes minéraux peuvent expliquer la présence d'aluminium échangeable provenant de la destruction en milieu acide du réseau de silicates ; en fait, il reste à préciser si le terme d'aluminium échangeable, par lequel on désigne l'aluminium extrait par le chlorure de potassium en solution normale, ne concerne que l'aluminium fixé sur les sites d'échange ou si la fraction ainsi extraite contient en outre l'aluminium provenant de la dissolution en milieu acide d'une partie des hydrates amorphes d'aluminium entrant dans la constitution des enduits de recouvrement des particules de sol ; il n'est pas exclu qu'un mécanisme de ce genre puisse intervenir pour une bonne part dans les sols de touyas, le potassium déplaçant dans ce cas-là un grand nombre de protons d'origine organique. Aussi, dans ce qui va suivre, on désignera par le terme « aluminium mobile », l'aluminium extrait par le KCl en solution normale.

2) *Techniques expérimentales*

Les essais ont été réalisés dans des petits vases de végétation en polystyrène à drainage naturel contenant 250 g de sol séché à l'air et tamisé à 2 mm.

On a préalablement incorporé à ce sol les produits correspondant aux différents traitements. Chaque pot reçoit 25 graines d'orge. Deux fois par semaine, et quel que soit le traitement appliqué on arrose les pots avec 25 cc d'une solution nutritive dont la composition figure dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Composition de la solution nutritive

$(NO_3)_2Ca4H_2O$	SO_4Mg7H_2O	PO_4H_2K	Oligo-éléments en p. p. m.
0,0015 M	0,000 75 M	0,000 75 M	Zn—Cu—Mn—B—Mo 0,2 0,2 0,6 0,4 0,01

Un mois après la levée, les jeunes plantules sont récoltées et l'on procède aux opérations suivantes :

a) *Dans les végétaux :*

— pesée de la récolte (poids des parties aériennes en vert, poids des parties aériennes et des racines séchées au four à infrarouges) ;
— mesure de la concentration en acide phosphorique et en aluminium des parties aériennes et des racines.

b) *Dans les sols :*

— mesure du pH des sols traités,
— détermination de la teneur en aluminium mobile des sols traités.

La même opération a été effectuée pour des jeunes plantules de maïs cultivées dans des allonges de verre; ce dernier dispositif a été réalisé de manière à permettre l'observation de la croissance des racines en fonction des différents traitements.

Les traitements comportent quatre répétitions.

3) *Techniques de dosages*

Dosage de P et Al^{+++} dans les végétaux :

Les parties aériennes et les racines sont incinérées au four à 450°C durant une heure. Les cendres sont reprises par de l'acide chlorhydrique 2N. L'acide phosphorique et l'aluminium sont dosés dans des parties aliquotes de la solution chlorhydrique.

— P est dosé classiquement par colorimétrie du complexe phosphomolybdique réduit.

— Al^{+++} est dosé selon la méthode décrite par JONES et THURMAN (1958) par colorimétrie du complexe ériochromocyanine-Al^{+++} formé à pH 6,0 ; une légère modification a été apportée à cette technique : elle consiste à limiter l'interférence du fer ferrique par l'introduction, après développement de la coloration, d'1 cc d'acide ascorbique à 1 p. 100 dans chacune des fioles de 50 cc et à colorimétrer le plus rapidement possible. Il n'est donc pas nécessaire, dans ces conditions, d'introduire dans chaque fiole une solution compensatrice de fer ni du thioglycolate de sodium, comme le préconisent JONES et THURMAN.

Dosage de Al^{+++} mobile du sol :

L'extraction par le KClN a lieu pour un rapport sol/solution égal à 1/10. La suspension est agitée pendant une heure, puis filtrée. L'aluminium est dosé par l'ériochromocyanine en présence d'acide ascorbique. On a vérifié que les résultats obtenus sont identiques à ceux fournis par la colorimétrie de l'oxinate d'aluminium formé en solution chloroformique à pH 4,9.

Détermination du pH du sol :

Les déterminations sont faites au pH-mètre Beckman, modèle 76 (rapport sol/solution égal à 2/5).

RÉSULTATS

1°) *Influence de la variation de la concentration du sol en sels minéraux pour une dose de chaux déterminée*

Cet essai comporte quatre traitements A, B, C, D :

A = sol + KCl (300 unités de K_2O/ha) ;

B = sol + KCl (600 unités de K_2O/ha) ;

C = sol + KCl (300 unités de K_2O/ha) + CO_3Ca (3 tonnes de CaO/ha) ;

D = sol + KCl (600 unités de K_2O/ha) + CO_3Ca (3 tonnes de CaO/ha).

Au cours de la végétation de l'orge, les observations suivantes ont été faites :

— au moment de la germination, les graines des traitements A et B tendent à se soulever hors du sol. Les graines de C et D ne présentent pas cette anomalie ;

— dès les premiers jours, les plantules des traitements A et B sont environ deux fois moins hautes que les plantules correspondant aux traitements C et D ;

— dès le dixième jour environ après la levée, les extrémités foliaires des plantules A et B jaunissent ; ce jaunissement est rapidement suivi d'un dessèchement ; les plantules C et D ne présentent ce symptôme que beaucoup plus tardivement (fig. 1);

— les différences de comportement du système radiculaire sont beaucoup plus spectaculaires : les racines de A et B ont au maximum 1 cm de longueur, elles sont épaisses, enroulées et dépourvues de ramifications. Les racines de C et D sont par contre extrêmement fines et ramifiées : quelques jours après la levée seulement, elles ont envahi la masse de terre contenue dans les pots dont elles tapissent entièrement le fond. Ce fait d'observation démontre bien que la croissance défectueuse des plantules A et B est liée à un phénomène d'intoxication que le chaulage atténue fortement. L'ensemble des résultats numériques relatifs à cet essai figure dans le tableau 3 (moyenne de 4 répétitions).

— les observations précédentes sont confirmées par les pesées de matière fraîche et de matière sèche des végétaux ; la différence entre les traitements A et B est moins marquée que celle qui existe entre A et C d'une part, et B et D d'autre part. L'influence

du chaulage sur le matériel végétal formé est environ deux fois plus importante pour les racines que pour l'appareil aérien ;

— dans les parties aériennes, le chaulage a légèrement augmenté les teneurs en acide phosphorique ; il diminue par contre la teneur en aluminium ;

— dans les racines, le chaulage diminue de moitié environ la concentration en acide phosphorique ; il est plus difficile d'accorder une valeur aux concentrations en aluminium trouvées dans cette partie du végétal : en effet, les racines des plantes

TABLEAU 3

Influence de la variation de la concentration en sels minéraux pour une dose de chaux déterminée (moyenne de 4 répétitions)

Traitement	Récolte : en mg par pot				
	Poids mat. fraîche (*parties aériennes*) (1)	Poids mat. sèche (*parties aériennes* (1)	Poids mat. sèche (*racines*) (1)	% d'augmentation poids mat. sèche (*parties aériennes*)	% augmentation poids mat. sèche (*racines*)
A	3 842	809	331		
C	5 455	1 146	704	42 par rapport à A	112 par rapport à A
B	3 432	705	314		
D	5 655	1 175	755	67 par rapport à B	141 par rapport à B

	Concentrations en Al^{+++} et P_2O_5 (en mg/kg mat. sèche)			
	Al^{+++}		P_2O_5	
	Parties aériennes (1)	Racines	Parties aériennes	Racines (1)
A	61	5 428	2 332	3 972
C	49	3 324	2 907	2 130
B	67	4 185	3 120	3 844
D	49	3 841	3 307	2 155

	Teneur en Al^{+++} mobile et pH des sols traités		
	Al^{+++} mobile (en mg/kg de terre fine) (1)	pH eau	pH KCl N
A	590	4,80	4,10
C	181	5,50	4,30
B	544	4,75	4,10
D	176	5,50	4,30

(1) Les moyennes sont significativement différentes pour P = 0,05.

chaulées sont beaucoup plus fines et ramifiées que celles des plantes non chaulées ; dans ces conditions, il est pratiquement impossible de les débarrasser totalement des particules de terre qui y adhèrent, et il y a donc de grandes chances pour que Al^{+++} dosé dans ce cas-là provienne en grande partie de la dissolution par l'acide chlorhydrique de minéraux argileux fixés sur le chevelu radiculaire ;

FIG. 1. — *Influence du chaulage et de concentrations variables en sels minéraux sur la croissance de l'orge dans un sol riche en Al^{+++} mobile*

De gauche à droite :

A = 300 unités de K_2O/ha ;
B = 600 unités de K_2O/ha ;
C = 300 unités de K_2O/ha + 3 tonnes de CaO/ha
D = 600 unités de K_2O/ha + 3 tonnes de CaO/ha.

— on peut noter qu'un apport de CO_3Ca correspondant à 3 tonnes de CaO/hectare n'est pas suffisant pour éliminer tout l'aluminium mobile de ce sol ; effectivement, les plantules d'orge des traitements C et D présentent des signes d'intoxication dès le vingtième jour environ (décoloration, puis dessèchement de l'extrémité des feuilles).

2°) *Influence de la variation de la dose de chaux pour une concentration en sel déterminée*

Cet essai comporte les quatre traitements suivants A, B, C, D.

A = sol + KCl (300 unités de K_2O/ha).
B = sol + KCl (300 unités de K_2O/ha) + CO_3Ca (3 t CaO/ha).
C = sol + KCl (300 unités de K_2O/ha) + CO_3Ca (6 t CaO/ha).
D = sol + KCl (300 unités de K_2O/ha) + CO_3Ca (9 t CaO/ha).

L'ensemble des résultats numériques relatifs à cet essai figure dans le tableau 4.

— l'augmentation de poids en fonction de doses croissantes de chaux est surtout marquée pour la matière fraîche. Elle est moins nette pour les poids des parties aériennes séchées, mais le maximum est cependant obtenu pour la plus forte dose de CaO ;

— on peut noter, dans ce cas-là encore, que l'influence du chaulage sur la croissance est environ deux fois plus importante pour les racines que pour les parties aériennes ;

TABLEAU 4

Influence de la variation de la dose de chaux pour une concentration en sel déterminée (moyenne de 4 répétitions)

Traitement	Récolte : en mg par pot				
	Poids mat. fraîche (*parties aériennes*) (1)	Poids mat. sèche (*parties aériennes*) (1)	Poids mat. sèche (*racines*) (1)	% d'augmentation poids mat. sèche (*parties aériennes*)	% d'augmentation poids mat. sèche (*racines*)
A	3 849	831	228		
B	7 492	1 793	851	116 par rapport à A	228 par rapport à A
C	7 820	1 734	874	109 par rapport à A	283 par rapport à A
D	8 451	1 955	878	135 par rapport à A	285 par rapport à A

	Concentrations en Al^{+++} et P_2O_5 (en mg/kg mat. sèche)			
	Al^{+++}		P_2O_5	
	Parties aériennes	Racines	Parties aériennes (1)	Racines (1)
A	52	2 114	2 836	4 841
B	46	1 394	2 254	1 915
C	45	1 174	2 755	1 533
D	43	1 706	2 380	1 679

	Teneur en Al^{+++} mobile et pH des sols traités		
	Al^{+++} mobile (en mg/kg de terre fine) (1)	pH eau	pH (KCl N)
A	526	5,0	4,0
B	265	5,5	4,2
C	80	6,0	4,6
D	0	6,9	5,6

(1) Les moyennes sont significativement différentes pour P = 0,05.

— la concentration en aluminium des parties aériennes décroît légèrement quand les doses de chaux augmentent ; dans les racines, la diminution est plus nette pour les deux premières doses, mais le phénomène semble s'inverser pour la dose la plus forte ; ceci est vraisemblablement dû au fait, déjà signalé plus haut, que la finesse et le degré de ramification du chevelu radiculaire augmentant avec les doses de chaux, il devient de plus en plus difficile de les débarrasser totalement des particules du sol ;

— contrairement à l'essai précédent, la concentration en P_2O_5 dans les parties aériennes décroît quand augmentent les doses de chaux ; la diminution est beaucoup plus marquée pour les racines tout au moins pour les deux premières doses de CaO ;

— on remarque par ailleurs que même pour une dose de chaux équivalant à 6 000 kg de CaO/ha, on ne remonte le pH du sol que d'une unité, le taux d'aluminium mobile atteignant encore 80 p. p. m. ; le pouvoir tampon de ce sol est donc très élevé.

3°) *Influence de la variation de la nature des sels minéraux pour une dose de chaux déterminée*

Cet essai comporte les six traitements : A_1, A_2, B_1, B_2, C_1, C_2.

A_1 = sol + SO_4Mg (300 kg de Mg/ha).
A_2 = sol + SO_4Mg (300 kg de Mg/ha) + CO_3Ca (4,5 tonnes de CaO/ha).
B_1 = sol + $SO_4(NH_4)_2$ (300 kg de NH_4/ha).
B_2 = sol + $SO_4(NH_4)_2$ (300 kg de NH_4/ha) + CO_3Ca (4,5 tonnes CaO/ha).
C_1 = sol + $PO_4H(NH_4)_2$ (300 kg de NH_4/ha).
C_2 = sol + $PO_4H(NH_4)_2$ (300 kg de NH_4/ha) + CO_3Ca (4,5 tonnes CaO/ha).

— l'ensemble des résultats relatifs à cet essai figure dans le tableau 5.

— en l'absence de chaulage (A_1, B_1, C_1), les poids de matière fraîche et les poids de matière sèche sont sensiblement identiques pour l'ensemble des traitements. En présence de chaux, la production la plus importante est obtenue avec le phosphate d'ammoniaque, suivi du sulfate d'ammoniaque, puis du sulfate de magnésium. Dans ce type de sol, le rôle de la chaux apparaît donc comme primordial pour la valorisation des apports d'azote ammoniacal et d'acide phosphorique ;

— la concentration en aluminium des parties aériennes est nettement diminuée par le chaulage ; les valeurs obtenues sont plus faibles que celles obtenues dans les essais précédents ; ce fait est peut-être à relier à la présence dans le sol de fortes quantités de sulfate ou de phosphate, anions qui tendent tous deux à limiter l'activité de Al^{+++}. L'augmentation de la concentration en Al^{+++} dans les racines est, dans ce cas là encore, en rapport avec les différences de morphologie des appareils radiculaires en fonction du traitement appliqué ;

— la concentration en acide phosphorique des parties aériennes diminue pour les traitements correspondant aux apports de chaux ; exception doit être faite cependant pour le traitement phosphate d'ammoniaque, le chaulage doublant dans ce cas la teneur en P des plantules ;

— dans les racines, on note une accumulation de P en l'absence de chaulage ; cette accumulation est encore beaucoup plus marquée pour les racines que pour les parties aériennes ce phénomène est nettement inversé pour le traitement au sul-

fate de magnésium, la concentration en acide phosphorique augmentant dans ce cas-là pour le traitement à base de chaux.

— les teneurs en aluminium mobile dans les sols en l'absence de chaulage sont

TABLEAU 5

Influence de la variation de la nature des sels minéraux pour une dose de chaux déterminée (moyenne de 4 répétitions)

Traitement	Récolte : en mg par pot				
	Poids mat. fraîche (*parties aériennes*) (1)	Poids mat. sèche (*parties aériennes*) (1)	Poids mat. sèche (*racines*) (1)	% d'augmentation poids mat. sèche (*parties aériennes*)	% d'augmentation poids mat. sèche (*racines*)
A1	4 005	1 153	249		250
A2	7 757	2 103	885	94 par rapport à A1	
B1	3 944	1 151	232		
B2	8 725	2 351	968	122 par rapport à B1	315
C1	4 274	1 204	250		
C2	9 858	2 473	1 190	130 par rapport à C1	375

	Concentrations en Al^{+++} et P_2O_5 (en mg/kg mat. sèche)			
	Al^{+++}		P_2O_5	
	Parties aériennes (1)	Racines	Parties aériennes (1)	Racines (1)
A1	28	1 096	2 015	3 861
A2	10	1 870	1 830	4 844
B1	37	921	2 244	3 862
B2	23	2 267	1 749	1 356
C1	34	997	2 399	3 749
C2	7	2 735	3 904	2 218

	Teneur en Al^{+++} mobile et pH des sols traités		
	Al^{+++} mobile (en mg/kg de terre fine) (1)	pH eau	pH (KCl N)
A1	451	4,9	4,0
A2	72	5,6	4,3
B1	473	5,0	4,0
B2	83	5,6	4,3
C1	440	5,2	3,9
C2	133	5,8	4,3

(1) Les moyennes sont significativement différentes pour P = 0,05.

inférieures aux teneurs trouvées au cours des essais précédents ; cette observation tend à confirmer l'hypothèse d'une limitation de l'activité de Al^{+++} par les anions sulfate et phosphate apportés au sol en grande quantité.

4°) *Influence du chaulage sur le développement de jeunes plantules de maïs*

Cet essai a été conduit dans des allonges de verre de 35 cm de hauteur et de 5 cm de diamètre. Chaque allonge a reçu 400 g du même sol et 3 graines de maïs. (variété *INRA 260*). Les traitements appliqués ont été les suivants :

A = sol + KCl (300 kg/ha de K_2O).

B = sol + KCl (300 kg/ha de K_2O) + CO_3Ca (3 t/ha de CaO).

C : partie supérieure de l'allonge = traitement B ; partie inférieure de l'allonge = traitement A.

Chaque traitement comporte trois répétitions. Ce dispositif a été adopté pour pouvoir suivre le développement radiculaire des jeunes plantules. Il est intéressant, en particulier, de pouvoir observer ce qui se passe lorsque les racines qui se sont développées dans une zone normalement chaulée abordent un horizon plus acide.

Cet essai a donné lieu aux observations suivantes :

— vingt jours après la levée, les racines des plantules ayant poussé dans les allonges chaulées (B) ont traversé la toile de nylon placée à la partie inférieure de l'allonge. Elles sont fines et extrêmement ramifiées ; toute la masse de terre est exploitée ;

— dans le traitement non chaulé (A), les racines ne sont pas descendues au-delà de 5 cm dans l'allonge : elles sont courtes, très peu ramifiées et ont tendance à s'enrouler sur elles-mêmes ;

— dans le traitement (C), les racines se sont normalement développées dans la partie supérieure de l'allonge, leur croissance a été stoppée dès qu'elles ont abordé la zone non chaulée. La morphologie de la fraction de l'appareil radiculaire qui a exploité la partie supérieure de l'allonge est nettement différente de celle de la fraction qui a poussé dans la partie non chaulée (fig. 2 et 3) ;

— les parties aériennes de (A) sont beaucoup moins développées que celles des deux autres traitements ; les nervures centrales et les bordures des feuilles sont rougeâtres ; ces symptômes s'apparentent donc à ceux d'une carence en acide phosphorique ; l'extrémité des feuilles les plus âgées se décolore sans jaunir, puis se dessèche ; on n'observe pas de nécroses ;

— l'ensemble des résultats numériques relatifs à cet essai figure dans le tableau 6.

— comme pour l'orge, l'augmentation du poids sec, à la suite d'un apport de chaux, est environ deux fois plus importante pour les racines que pour les parties aériennes ;

— la teneur en aluminium des parties aériennes du traitement avec chaux (B) est comparable à celle des parties aériennes des deux autres traitements. On ne peut là encore accorder beaucoup de crédit aux valeurs trouvées pour les concentrations en aluminium des racines en raison de l'extrême ramification de ces dernières dans les allonges chaulées ;

— la concentration en acide phosphorique diminue aussi bien dans les parties aériennes que dans les racines pour le traitement avec chaux ; la diminution est

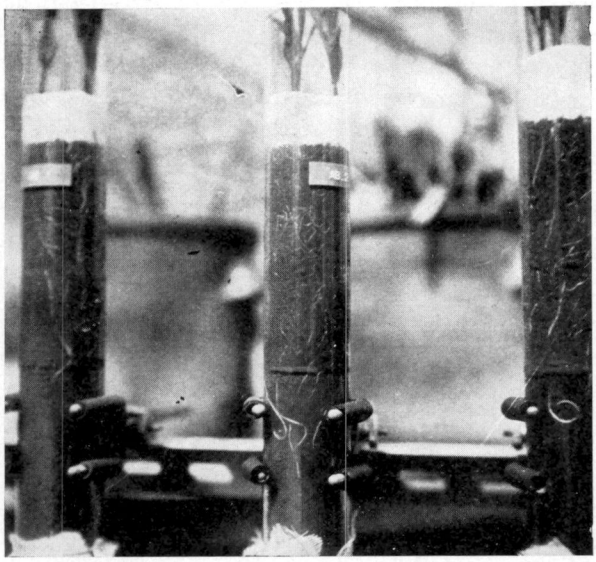


FIG. 2. — *Influence du chaulage sur le développement et la morphologie des racines de Maïs dans un sol riche en Al^{+++} mobile*

La partie supérieure des trois allonges a été chaulée (3 t CaO/ha).
La partie inférieure (au-dessous du trait horizontal sombre) n'a pas été chaulée : noter l'enroulement des racines dans cette zone

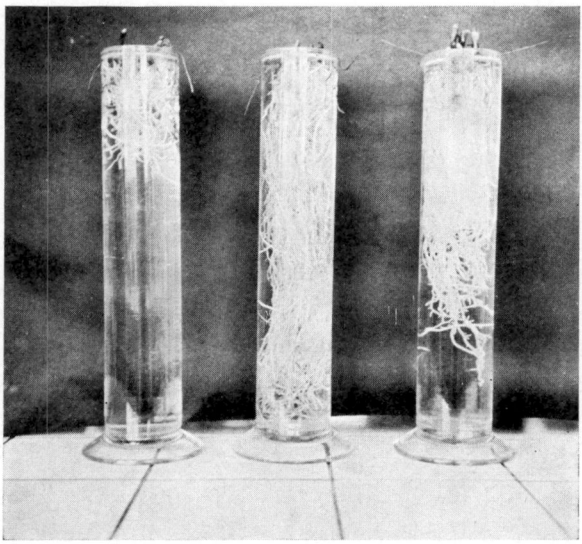


FIG. 3. — *Influence du chaulage sur le développement et la morphologie de racines de Maïs dans un sol riche en Al^{+++} mobile*

De gauche à droite
Appareil radiculaire de plantules qui se sont développées dans une allonge non chaulée ;
Appareil radiculaire de plantules qui se sont développées dans une allonge chaulée ;
Appareil radiculaire de plantules qui se sont développées dans une allonge dont seule la partie supérieure était chaulée.

beaucoup plus marquée pour les racines que pour les parties aériennes. On peut remarquer que la concentration en P_2O_5 de la fraction de l'appareil radiculaire qui s'est développée dans la zone non chaulée est deux fois plus élevée que celle de la fraction qui s'est développée dans la partie chaulée de la même allonge (traitement C).

TABLEAU 6

Influence du chaulage sur la croissance de jeunes plantules de maïs (moyenne de 3 répétitions)

Traitement	Récolte : en mg par pot				
	Poids mat. fraîche (*parties aériennes*) (1)	Poids mat. sèche (*parties aériennes*) (1)	Poids mat. sèche (*racines*) (1)	% d'augmentation poids mat. sèche (*parties aériennes*)	% d'augmentation poids mat. sèche (*racines*)
A	3 400	514	442		
B	6 200	831	913	62 par rapport à A	107 par rapport à A
C	6 200	856	931	67 par rapport à A	111 par rapport à A

Traitement	Concentrations en Al^{+++} et P_2O_5 (en mg/kg de mat. sèche)			
	Al^{+++}		P_2O_5	
	Parties aériennes	Racines (1)	Parties aériennes (1)	Racines (1)
A	55	3 236	3 452	3 218
B	52	5 993	2 176	1 432
C	52	3 533 (partie sup. de l'allonge) 4 551 (partie inf. de l'allonge)	2 074	1 239 (partie sup. de l'allonge) 2 361 (partie inf. de l'allonge)

(1) Les moyennes sont significativement différentes pour P = 0,05.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

1°) *La toxicité de l'aluminium et ses symptômes*

Dans les essais décrits plus haut, les symptômes observés aussi bien sur orge que sur maïs sont peu caractéristiques : la décoloration et le dessèchement de l'extrémité des feuilles que l'on peut remarquer dans les traitements non chaulés apparaissent

en effet dans de nombreux cas de toxicité ou de carence. Comme l'ont noté VLAMIS, (1952), puis plus récemment HIATT et RAGLAND (1963), une des manifestations essentielles de la toxicité de l'aluminium est l'absence du développement du végétal bien plus que l'apparition de taches, nécroses ou chloroses ; dans le cas d'un excès de manganèse, par contre, c'est l'inverse qui se produit généralement : la croissance du végétal est beaucoup moins affectée, mais il apparaît des taches et des décolorations, notamment dans le cas du tabac. La plupart des auteurs (DIOS-VIDAL, 1962 ; VLAMIS, 1962 ; AHMAD, 1962 ; RAGLAND, 1962) font remarquer également que cette action inhibitrice de l'aluminium intéresse surtout le système radiculaire. La morphologie de ce dernier peut se trouver en outre profondément modifiée ; c'est le cas, en particulier, du maïs dont les racines s'enroulent d'une manière caractéristique (AHMAD, 1960). Les essais rapportés ici montrent effectivement qu'aussi bien pour cette dernière plante que pour l'orge, l'influence bénéfique du chaulage est environ deux fois plus importante pour les racines que pour les parties aériennes. Ce caractère de la toxicité de l'aluminium revêt dans la pratique une importance considérable, le volume de terre exploité par les racines conditionnant dans une certaine mesure le développement de l'appareil aérien ; de même, ce caractère doit permettre d'expliquer, dans de nombreux cas, mieux qu'en s'appuyant uniquement sur des considérations de structure, l'action de barrage exercée sur la progression des racines par les horizons inférieurs riches en Al^{+++} de certains profils.

2°) *Interaction aluminium — acide phosphorique dans la plante*

Les résultats précédents montrent qu'en l'absence de chaulage, l'assimilation de l'acide phosphorique est troublée : dans tous les cas, on note alors une augmentation considérable de la concentration en P des racines ; exception doit être faite cependant pour le traitement au sulfate de magnésium, le chaulage augmentant dans ce cas la teneur en acide phosphorique. Cette augmentation de la teneur en P a lieu aussi, mais d'une manière beaucoup moins nette, pour les parties aériennes, excepté pour le traitement au phosphate d'ammoniaque.

Ce bouleversement par l'excès d'aluminium de la nutrition phosphatée des plantes a retenu depuis longtemps l'attention de nombreux auteurs (MAGISTAD, 1925 ; RAGLAND et COLEMAN, 1962 ; RANDALL et VOSE, 1963 ; WRIGHT, 1953 ; WALLIHAN, 1948 ; BURGESS et PEMBER, 1923).

Ce phénomène a été d'autant mieux remarqué que de nombreuses plantes placées dans un milieu riche en aluminium présentent des signes de carence en acide phosphorique. L'interprétation que l'on donne généralement de ce fait d'observation s'appuie surtout sur des considérations purement chimiques : on admet que l'acide phosphorique est insolubilisé dans la plante sous forme de phosphate d'aluminium ; plus précisément, WRIGHT (1953) pense que l'aluminium est précipité sous cette forme dans les racines, alors que WALLIHAN (1948) penche plutôt pour une précipitation intervenant à la surface des racines. Ce n'est que très récemment que quelques chercheurs, notamment RAGLAND et COLEMAN (1962) puis RANDALL et VOSE (1963) ont fait intervenir un mécanisme biochimique expliquant l'accumulation du P dans la plante : RAGLAND et COLEMAN attribuent cette action de Al^{+++} à une simple manifestation de l'effet VIETS (1944). RANDALL et VOSE ont suggéré que le processus méta-

bolique sur lequel intervient l'aluminium est dû à l'action stimulante bien connue exercée par ce métal sur la réduction du cytochrome *c* (HORECKER, 1939).

En fait, il semble bien que les deux mécanismes (précipitation de phosphate d'aluminium dans la plante et accélération purement biochimique de l'absorption de P) interviennent tous deux simultanément.

3°) *Influence des sels minéraux incorporés au sol sur la toxicité de l'aluminium*

L'action dépressive exercée par les engrais minéraux sur les cultures portées par des sols riches en Al^{+++} mobile est bien connue (DOBRANZKY, 1960; MAC LEAN, 1958; RAGLAND et COLEMAN, 1959; VLAMIS, 1962; YUAN 1960). Cette influence serait, d'après ces auteurs, plus particulièrement marquée pour les engrais ammoniacaux en raison de l'action nettement acidifiante de ces derniers.

Les essais décrits dans ce travail, essais conduits, il est vrai, dans des temps relativement courts (un mois environ) montrent qu'il n'existe pas de différence bien nette entre les traitements correspondant à des sels de nature différente ; par contre, la concentration du sel joue un rôle beaucoup plus important sur l'inhibition de la croissance.

On peut penser que cette augmentation de la toxicité de l'aluminium quand on introduit un sel minéral dans le sol, résulte du déplacement de l'aluminium par le cation du sel ; en fait, les concepts modernes relatifs à la nutrition de la plante par échange de contact entre colloïdes du sol et racines ne permettent pas d'accorder beaucoup de crédit à cette interprétation, l'aluminium devant être aussi facilement absorbé par la plante, si ce n'est mieux, lorsqu'il est fixé sous forme échangeable que lorsqu'il est dans la « solution du sol ».

Par contre, il est certain que, soit le déplacement des protons échangeables par les cations des sels, soit l'augmentation de la concentration en protons résultant de l'hydrolyse des ions aluminium déplacés, conduisent à une diminution du pH du milieu, laquelle peut provoquer une augmentation de la toxicité de Al^{+++} ou plus précisément de $Al(H_2O)_6^{+++}$ en élevant le pourcentage des formes monomères de ce cation. Les ions $Al(H_2O)_5OH^{++}$ et $Al(H_2O)_4(OH)_2^{+}$ résultant de l'hydrolyse de $Al(H_2O)_6^{+++}$ ont, en effet, tendance à se condenser pour former des ions polynucléaires dont le plus stable, serait $Al_6(OH)_{15}^{+++}$ (BROSSET, 1954) : il est possible de concevoir que l'encombrement de tels ions soit susceptible de limiter leur absorption par le végétal.

Dans la pratique, il ressort de ceci que les apports massifs de fumure minérale ou, ce qui revient au même, les apports localisés de fumure minérale dans des sols non ou insuffisamment chaulés, peuvent s'avérer dangereux. Ceci est plus particulièrement vrai pour les sols de défriches qui sont susceptibles de libérer par simple échange de cations un grand nombre de protons d'origine organique.

CONCLUSIONS

Le rôle du chaulage a de tout temps été considéré comme primordial pour la mise en valeur des terres de défriches ; cette pratique traditionnelle se justifie pleinement dans le cas des sols acides, riches en colloïdes minéraux, que de fortes teneurs en

aluminium mobile peuvent rendre totalement impropres à la culture. Or, à la suite de l'importance prise par les maladies de carence en oligo-éléments et de la vulgarisation, pas toujours appuyée sur une expérimentation suffisante, de concepts touchant à l'accélération de la destruction du stock de matière organique dans les sols trop chaulés, il arrive souvent dans la pratique que les apports d'amendements soient négligés ou tout au moins effectués trop parcimonieusement.

Ce travail avait pour but de rappeler, s'il en était encore besoin, que l'un des rôles essentiels de la chaux dans le cas de certains sols acides (sols riches en colloïdes minéraux notamment) consiste à limiter l'activité de l'aluminium mobile ; ce rôle sera pleinement rempli si le pH(KCl N) est amené aux environs de 4,8.

Reçu pour publication en octobre 1963.

SUMMARY

THE EFFECT OF LIMING ON THE PHYTOTOXICITY OF MOBILE ALUMINIUM IN A RECLAIMED SOIL RICH IN MINERAL COLLOIDS

In a series of trials using small pots, the effects were determined of lime and mineral salts on barley and maize seedlings grown in a reclaimed soil of high acidity and rich in clay. Besides observing the visual symptoms of Al^{+++} toxicity, the following determinations were also made : weight of the crops (tops and roots), concentration of aluminium and phosphorous in different plant tissues, pH values and mobile aluminium in the treated soils.

Irrespective of the nature of mineral salts applied, liming increased the dry weight of tops by 60-90 p. 100, the increase in the weight of roots being twice as high both in barley and in maize ; the morphology of the root system is quite different according to the presence of lime or not. There was a slight decrease in the aluminium concentration of plants grown in limed soil, accompanied by a marked decrease in the phosphorus concentration especially of the roots. There were certain exceptions in treatments with ammonium phosphate (increase in the phosphorus concentration in the aerial parts of plants grown on limed plots) and with magnesium sulphate (increase in the phosphorous concentration in the roots of plants grown on limed plots).

ZUSAMMENFASSUNG

EINFLUSS DES KALKENS AUF DIE PHYTOTOXIZITÄT DES BEWEGLICHEN ALUMINIUMS EINES AN MINERALKOLLOIDEN REICHEN GERODETEN BODENS

Durch Versuchsreihen in kleinen Vegetationsgefässen ermittelte man den Einfluss des Kalkens und der Mineralsalze auf das Wachstum von Gersten-und Maiskeimlingen eines gerodeten, sauren, tonreichen Bodens. Ausser den während des Wachstums gemachten Beobachtungen über das Zutagetreten von Toxizitätssymptomen des Al^{+++} wurden folgende Ermittlungen gemacht : Erntegewicht(Wurzeln und obere Teile), Konzentration des Al und P_2O_5der verschiedenen Pflanzenteile, pH und Gehalt an beweglichem Aluminium der behandelten Böden.

Welches auch die Art der dem Boden zugeführten Mineralsalze sei, erhöht das Kalken das Trockengewicht der grünen Teile um 60 bis 90 p. 100 ; die Gewichtserhöhung des Wurzelsystems ist ugf die doppelte, sowohl für Gerste als für Mais ; die Morphologie des Wurzelsystems wird ausserdem durch das Kalken tiefgreifend verändert. Man bemerkt eine leichte Abnahme der Al-Konzentration in den grünen Teilen der auf gekalktem Boden gewachsenen Pflanzen ; hingegen ist die Verringerung der P-Konzentration, besonders in den Wurzeln, sehr bedeutend. Festgestellt wurden jedoch einige Ausnahmen bei der Behandlung mit Ammoniumphosphat (Zunahme des P-Gehalts der grünen Teile bei Kalkung) und mit schwefelsaurem Magnesium (Zunhame des P-Gehalts in den Wurzeln bei Kalkung).

РЕЗЮМЕ

Влияние известкования на фито-токсичность подвижного аллюминия в раскорчеванной почве богатой минеральными коллоидами.

Ц. ЖЮСТ. — (Бордо).

При помощи серии опытов проведенных в малых вегетационных вазах, автору удалось определить влияние известкования и минеральных солей на произростание проростков ячменя и кукурузы в раскорчеванной глинистой почве. Кроме наблюдений над экстериоризацией симптомов токсичности Al^{+++} были проведены следующие определения : взвешивание урожая (надземные части, корневая система), анализ концентраций аллюминия и фосфорной кислоты в различных частях растения, измерение pH и содержания подвижного аллюминия в подопытных почвах.

Какова-бы ни была природа минеральных солей добавленных в почву, известкование увеличивает на 60-90 % вес сухой массы надземных органов, и почти в два раза, вес корневой системы ячменя и кукурузы; кроме того, оно основным образом изменяет морфологию корневой системы этих растений. Автор отметил легкие уменьшения концентраций аллюминия в надземных органах растений выращенных на произвесткованной почве, и, напротив, сильное уменьшение концентраций, например — фосфора, в корнях. Отмечены были однако, некоторые исключения при применении фосфорнокислого аммония (увеличение содержания фосфора в надземных частях растения после известкования) и сернокислого магния (увеличение содержания фосфора в корневой системе после известкования).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AHMAD M., 1960. Aluminium toxicity of certain soils on the coast of British Guiana and problems of their agricultural utilization. *7th Intern. Congr. of Soil Sci.*, Madison, Wisc, U. S. A., 11-22, 161-165.

BERTRAND G., LÉVY G., 1931. La teneur des plantes, notamment des plantes alimentaires, en aluminium. *C. R. Acad. Sci.*, **192**, 525-529.

BLANCHET R., NADEAU J. C., 1960. Apparition d'aluminium échangeable au cours de l'acidification d'un sol. *C. R. Acad. Sci.*, **251**, 1415-1417.

BLANCHET R., PÉRIGAUD S., CHAUMONT C., NADEAU J. C., 1960. Acidité d'échange et aluminium des sols. *Ann. agron.*, 621-649.

BHUMBLA D. R., Mc LEAN E. O., 1962. The relationship of exchangeable and extractable Al^{+++} to pH-dépendent acidity in soils limed at various rates. *Agr. Abstr.*, 11.

BROSSET C., BIEDERMANN G., SILLEN L. G., 1954. Studies on the hydrolysis of metal ions. XI. The aluminium ion Al^{+++}. *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1917-1926.

BURGESS P. S., PEMBER L. R., 1923. Active aluminium as a factor detrimental to crop production in many acid soils. *Rhode Island Agr. expt. Sta., Bull.*, 194.

CHENERY E. M., 1955. A preliminary study of aluminium and the tea bush. *Plant and Soil.*, **6**, 174-200.

COLEMAN N. T., DORIS CRAIG., 1961. The spontaneous alteration of hydrogen clay. *Soil Sci.*, **91**, 14-18.

DARTIGUES A., DELMAS J., DUTIL P., 1963. Les « sols de touyas » des Basses-Pyrénées. *82e Congr. A. F.A. S.* Rennes.

DELMAS J., 1961. Les sols du Bassin de l'Adour et plus particulièrement les sols de landes et de touyas. *Journées de l'A. N. P. E. A.*, 19-20-10-61.

DIOS VIDAL R., BROYER T. R., 1962. Effet de hauts niveaux de magnésium sur l'absorption de l'aluminium et la croissance du maïs en solution nutritive. *An. Edaf. Agr.*, **21**, 13-30.

DOBRZANSKI B., 1960. Influence of the parent rock and of utilization of the land on the mobile Al^{+++} content in the soils. *7th. Intern. Congr. of Soil Sci.*, Madison, Wisc. U. S. A., 11-23, 171-177.

EECKMANN J. P., LAUDELOUT H., 1960. Dosage de Fe^{+++} et de Al^{+++} échangeables dans les minéraux argileux et dans les sols. *Plant and Soil*, **73**, 68-74.

GILLY G., 1958. Acidité et aluminium échangeable. *Ann. agron.*, 679-691.

HARWARD M. E., COLEMAN N. T., 1954. Some properties of H^+ and Al^{+++} clays and exchange resins. *Soil Sci.*, **78**, 181-185.

HEDDLESON M. R., MC LEAN E. O., HOLOWAYCHUK N., 1960. The role of aluminium in soil acidity. *Soil Sci. Proc.*, 91-94.

HIATT A. J., AMOS D. F., MASSEY H. F., 1963. Effect of aluminium on copper sorption by wheat. *Agron. J.*, **55**, 284-285.

HIATT A. J., RAGLAND J. L., 1963. Manganese toxicity of burley tobacco. *Agron. J.*, **55**, 47-49.

HILL UNO T., 1956. Direct photometric determination of aluminium in iron ores. *Anal. Chem.*, 1419-1423

HORECKER B. L., STOTZ E., HOGNESS T. R., 1939. The promoting effect of aluminium, chromium and the rare earth on succinic deshydrogenase cytochrome *c* system. *J. Biol. Chem.*, **128**, 251-256.

JACKSON M. L., 1962. Aluminium bonding in soils : a unifyring principle in soil science. *Agron. Abstr.*, 1.

JONES L. H., THURMANN D. A., 1958. The determination of aluminium in soils ash and plant material using eriochrome cyanine R. A. *Plant and Soil.*, **9**, 131-145.

JONES L. H., 1961. Aluminium uptake and toxicity in plants. *Plant and Soil*, **13**, 297-310.

JOHNSON Ray E., JACKSON W. A., 1962. Effects of aluminium ions on the uptake and transport of calcium in excised roots and seedlings of wheat. *Agron., Abstr.*, 35.

JUSTE C., HAMADI M., 1963. Acidité et aluminium échangeable de quelques sols du Sud-Ouest atlantique. *C. R. Acad. Agr.*, 49-24, 582-585.

LIN Clara, COLEMAN N. T., 1960. The measurement of exchangeable aluminium in soils and clays. *Soil Sci. Proc.*, 444-446.

MC LEAN E. O., HEDDLESON M. R., POST G. J., 1959. Aluminium in soils. III. A comparison of extraction methods in soils and clays. *Soil Sci. Proc.*, 289-293.

MAGISTAD O. C., 1925. The aluminium content of the soil solution and its relation to soils reaction and plant growth. *Soil Sci.*, **20**, 181-213.

MUKHERJEE J. N., et *al.*, 1948. Liberation of H^+, Al^{+++} and Fe^{+++} from pure clay minerals on repeated salt treatment and desaturation. *J. Colloid Sci.*, **3**, 437-445.

NEENAN M., 1960. Soil acidity and the growth of cereals. *Plant and Soil*, **12** 324-338.

PA HO HSu., RICH C. I., 1960. Aluminium fixation in a synthetic cation exchanger. *Soil Sci Proc*,.21-25.

PEASLE D. E., 1962. Silicic acid, sodium carbonate and the uptake of Al^{+++} and Mn^{++} by plants. *Agron. Abstr.*, 40.

PRATT., 1961. Phosphorus and aluminium interaction in the acidification of soils. *Soil Sci. Proc.*, 467.

PLUCKNETT D. L., SHERMAN G. D., 1963. Extractable aluminium in some Hawaian soils. *Soil Sci. Proc.*, **27**, 39-41.

RAGLAND J. L., COLEMAN W. T., 1959. The effect of soil solution aluminium and calcium on root growth. *Soil Sci. Proc.*, 354-357.

RAGLAND J. L., COLEMAN N. T., 1962. The influence of aluminium on phosphorus uptake by snap bean roots. *Soil Sci. Proc.*, **26**, 88-90.

RAGLAND J. L., COLEMAN N. T., 1960. The hydrolysis of aluminium salts in clay and soil system. *Soil Sci. Proc.*, 457-460.

RANDALL P. J., VOSE P. B., 1963. Effect of aluminium on uptake and translocation of phosphorus. *Plant Physiol.*, **38**, 403-409.

REES W. J., SIDRAK G. H., 1961. Inter-relationships of Al^{+++} and Mn^{+++} toxicity towards plants. *Plant and Soil*, 101-119.

SHEN R., 1962. Aluminium fixation in montmorillonite. *Soil Sci. Proc.*, **26**, 33-36.

SCHMEHL W. R., PEECH M., BRADFIELD R., 1950. Causes of poor growth of plants on acid soils and beneficial effects of liming. *Soil Sci.*, **70**, 393-410.

SCHOFIELD R. K., TAYLOR A. W., 1954. The hydrolysis of aluminium salt solution. *J. Chem. Soc.*, 4445-4448.

SCHWERTMANN V., JACKSON M. C., 1963. Hydrogen aluminium clay : a third buffer range appearing on potentiometric titration. *Science*, **139**, 1052.

TAKAHASHI T., 1961. The change of exchange acidity of volcanic soil. The effect of exchangeable Al^{+++} and H^+ on exchange acidity. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **8**, 2, 43.

TCHERNOV V. A., 1956. De la nature de l'acidité des sols. *VIIth Congr. Intern. Sci. Sol.*, Paris, B, 547-555.

THOMAS, 1960. Forms of aluminium in cation exchanger. *7th Intern. Congr. Soil Sci.*, Madison Wisc., U. S. A., 364-369.

VIETS F. G., 1944. Calcium and other polyvalent cations as accelerators of ion accumulation by excised barley roots. *Plant Physiol.*, 466-473.

VLAMIS J., 1952. Acid soil infertility as related to soil solution and solid phase effect. *Soil Sci.*, **75**, 383-394.

VLAMIS J., WILLIAMS D. E., 1962. Liming reduces aluminium and manganese toxicity in acids soils. *Cal. Agr.*, **16**, 6-7.

VOSE P. B., RANDALL P. J., 1962. Resistance to aluminium and manganese toxicities in plants related to variety and C. E. C. *Nature.*, **176**, 4849.

WALLACE T., 1959. Traces elements deficiencies and excess and their control. *Congr. mondial Rech. agron Rome.*, 511-524.

WALLIHAN E. F., 1948. The influence of aluminium on the phosphorus nutrition of plants. *Am. J. Bot.*, **35**, 106-112.

WRIGHT K. E., DONAHUE B. A., 1953. Aluminium toxicity studies with radioactive phosphorus. *Plant Physiol.*, **28**, 674-680.

YUAN T. L., 1959. Determination of exchangeable hydrogen in soils by a titration method. *Soil Sci.*, **88**, 164-167.

YUAN T. L., FISKELL J. G. A., 1959. Aluminium studies. I. Extraction of aluminium from some Florida soils. *Soil Sci. Proc.*, 202-205.

YUAN T. L., 1960. Soil acidity and Al^{+++} status as affected by some neutral salts. *7th Intern. Congr. of Soil Sci.*, Madison, Wisc, U. S. A., II, 22, 152-160.

YUAN T. L., 1963. Some relationships among hydrogen-aluminium and pH in solution and soils systems. *Soil Sci.*, **95**, 155-163.

Ann. agron., 1964, **15** (1), 23-58.

ÉTUDE DES SOLS HYDROMORPHES ET DES TOURBES DU MARAIS D'ARANC (AIN)

J. DEJOU

avec la collaboration technique de Monique JACQUIN, Anne-Marie CHAUVOT, et C. PERREY

Station d'Agronomie,
Centre de Recherches agronomiques du Centre-Est, Dijon (Côte-d'Or)

SOMMAIRE

Le marais d'Aranc, situé dans le Haut-Bugey, comprend deux zones distinctes : une partie nord constituée d'une tourbière avec une végétation très défavorable, et une partie sud formée de sols hydromorphes d'épaisseur variable, mais toujours très riches en argile et en matière organique. L'amélioration de ce terroir pose des problèmes fort délicats, surtout en ce qui concerne les sols sur tourbe; il semble qu'il soit préférable de la conduire par étapes, en envisageant d'abord une remise en état des sols hydromorphes dotés des meilleures potentialités culturales et localisés à l'extrémité sud du marais.

I. — BUT DE L'ÉTUDE

L'examen des sols du marais d'Aranc situé dans le département de l'Ain, a été entrepris en septembre 1962 à la demande du Service du Génie Rural de Bourg-en-Bresse. Cette petite commune du Haut-Bugey, uniquement agricole, et plus spécialement préoccupée par des problèmes fourragers afin d'assurer l'alimentation rationnelle de son abondant troupeau, dispose tout à proximité du bourg d'une zone marécageuse, mal drainée et régulièrement inondée par les variations d'une nappe phréatique et les crues d'une petite rivière : la Jarine, dont le cours est orienté sud-nord. Cette zone couvre une superficie de 32 hectares, occupés à l'heure actuelle par une végétation très mauvaise où les bonnes espèces prairiales sont rares, et qui ne peut fournir aux agriculteurs que de maigres ressources d'appoint et sous réserve de la possibilité de pâturage par les animaux. Serait-il possible de récupérer, fût-ce

en partie, ce territoire presque délaissé en effectuant des améliorations dont le coût pourrait être à l'avenir rentabilisé ? La présente étude se propose de fournir des éléments de réponse à ceux qui ont la charge de la mise en valeur de cette région.

II. — CADRE GÉOGRAPHIQUE ET APERÇU GÉOLOGIQUE SOMMAIRE (Graphiques 1 et 2)

Le marais prospecté se localise entre les deux communes de Corlier et d'Aranc à une cinquantaine de kilomètres au sud-est de Bourg. Comme le précise le graphique 2, il est installé dans une cuvette de remplissage glaciaire, où la topographie a grandement facilité les dépôts de toute nature. De forme à peu près rectangulaire, il est limité à l'ouest par un chemin vicinal conduisant à Aranc et à l'est par une

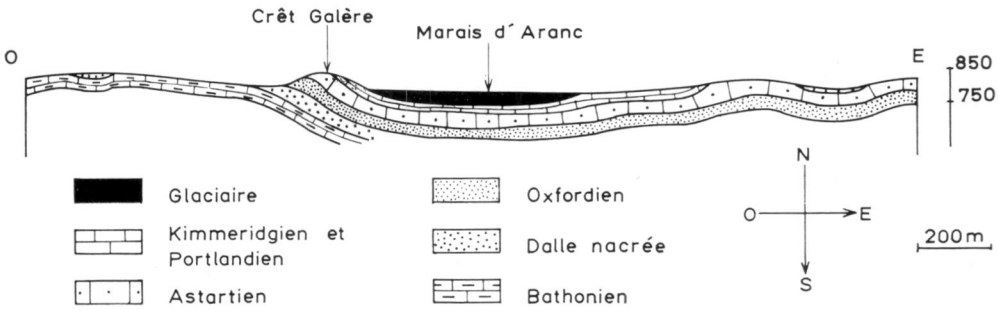


FIG. 2. — *Coupe géologique*

petite rivière : la Jarine. Au sud, au niveau de la station de pompage, il se raccorde par des transitions ménagées aux alluvions anciennes, d'origine glaciaire qui atteignent le bourg d'Aranc, tandis qu'au nord, vers Corlier, il s'interrompt brutalement devant des avancées morainiques, dont la morphologie est tout à fait typique.

Une carrière ouverte dans ces matériaux glaciaires ,à l'extrémité nord du marais, permet de noter la présence de blocs calcaires, aux angles émoussés mais parfois arrondis et munis de stries, le tout emballé dans une matrice sableuse. On remarque également diverses phases bien tranchées d'apports, avec tantôt uniquement des sables, et tantôt des blocs, ce qui détermine pour la coupe un litage assez régulier ; de plus, la partie supérieure a été affectée par la cryoturbation. Tout autour d'Aranc, des observations analogues peuvent être faites, en particulier entre Izenave et Nantua, où les phénomènes glaciaires acquièrent une importance majeure et où l'on peut constater une grande extension et une grande variabilité des dépôts.

Le pourtour de la cuvette est occupé par les assises calcaires du Kimméridgien-Portlandien, très compactes dans la coupe observée sur la route Corlier-Aranc, auxquelles font suite les formations calcaires de l'Astartien. Elles s'agencent en collines culminant à 833 m au Crêt Galère dominant le marais, tandis qu'à l'est des altitudes assez variables sont dans l'ensemble légèrement moins élevées. Le marais d'Aranc se trouve donc au fond d'un synclinal dont la structure est classique

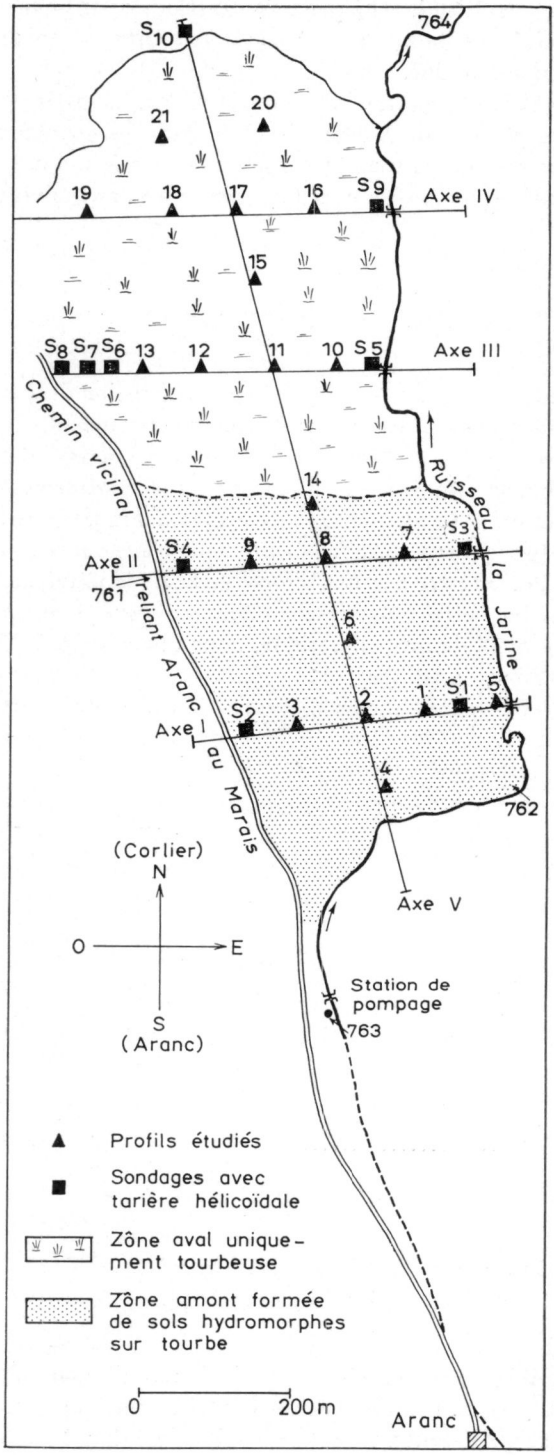


FIG. 1. — *Marais d'Aranc (Ain)*

dans le Jura plissé ; son altitude est à peu près constante : 761 m au niveau de l'axe II, 762 m à l'endroit où la Jarine amorce un coude très brusque, 764 m à son extrémité nord au contact d'une moraine.

Une telle disposition topographique dans la vallée, la variété des faciès calcaires de la région, et l'extrême hétérogénéité de règle dans les apports glaciaires, soumis par la suite à d'intenses remaniements, explique la complexité des dépôts rencontrés dans le marais lui-même comme va nous l'indiquer un examen détaillé.

III. — CLIMATOLOGIE

Le trait le plus marquant de la climatologie de la région d'Aranc est l'abondance des précipitations annuelles. En prenant comme références, grâce à la Station d'Ambérieu, les données du poste météorologique de Lacoux, situé tout au plus à une dizaine de kilomètres et à une altitude de 780 m, sensiblement identique à celle du marais d'Aranc, on note une moyenne de 1571,4 mm pour 16 années d'observation (1946-1961). Les chiffres extrêmes sont enregistrés en 1953 (940,1 mm) et en 1960 (1995,6 mm). Ceci illustre à la fois l'importance de la pluviométrie dans le Haut-Bugey, mais aussi les écarts très sensibles relevés d'une année à l'autre. Afin, de préciser davantage cette donnée climatique, nous allons détailler les hauteurs mensuelles de précipitations recueillies, d'une part en 1955 où leur somme représente exactement la moyenne des 16 années d'observation et d'autre part en 1961.

Hauteurs mensuelles des précipitations en m/m

	1955	1961
Janvier	277,3	125,1
Février	178,7	139,8
Mars	45,3	43,7
Avril	9,2	147,3
Mai	24,26	52,7
Juin	174,0	70,8
Juillet	91,7	190,8
Août	104,3	84,1
Septembre	64,0	28,4
Octobre	73,3	162,7
Novembre	107,8	88,1
Décembre	216,8	210,4
Total	1 567,0	1 343,9

IV. — STRUCTURE DU MARAIS D'ARANC
(Graphiques 3 à 12)

21 profils ont été ouverts dans la superficie du marais, complétés par 10 sondages pouvant atteindre 3,10 m. Ces observations ont été effectuées suivant 4 axes transversaux à peu près équidistants, et un axe longitudinal dans le sens sud-nord (axe V).

Elles ont conduit à l'établissement des graphiques 3 à 7 qui analysent chaque profil alors que les schémas, 8, 9 et 10 synthétisent la structure de la région, les deux blocs diagrammes 11 et 12 en précisant certains détails dans la partie centrale, à la limite de deux zones bien distinctes.

Les schémas 3 à 7 indiquent une extrême diversité de formations pédologiques sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement, mais ils permettent de distinguer deux parties dans le marais d'Aranc : la *zone amont* représentant sensiblement la moitié de la surface, la limite de séparation passant par le profil 14, qui est occupée par des sols hydromorphes reposant sur tourbe, et la *zone aval* formée uniquement par de la tourbe : Les Lechères — Monterniet — Léchère. Elles se différencient aisément sur le terrain par l'aspect de la végétation, et aussi par la topographie, la tourbière épousant l'allure d'un dôme surplombant d'un mètre environ la zone des sols hydromorphes.

Étude suivant un axe longitudinal

Les graphiques 7 et 10 donnant une coupe suivant l'axe V (1 080 mètres) précisent que la région intéressée affecte la forme d'une double cuvette de profondeur inégale, leur raccordement s'opérant au niveau du profil 14, où s'achève précisément la zone des sols hydromorphes. En effet, le substrat est représenté partout par une boue calcaire d'origine glaciaire apparaissant à 100 cm de profondeur le long de la Jarine au sud, à 170 cm au niveau du profil 6, correspondant au fond de la première petite dépression du côté Aranc, et se relève à 70 cm au profil 14. C'est là que s'amorce la seconde dépression, plus marquée que la première avec le maximum d'amplitude au profil 15 (210 cm) et qui se termine au sondage n° 10. Une telle morphologie est évidemment en relation avec les flexures du substrat calcaire d'âge jurassique supérieur, qui se superposent fréquemment aux plissements de grande envergure dans le massif du Jura.

La succession des dépôts rencontrés s'établit comme suit dans le marais :

1re *Dépression.*

1°) *Sols humifères à Gley,* dotés d'une certaine quantité de matériel minéral, par opposition à la tourbe, dont l'épaisseur décroît régulièrement depuis la Jarine (100 cm) jusqu'au profil 14 (25 cm), mais comportant toujours un horizon A_0 d'une quinzaine de centimètres.

2°) *Tourbe ou mélange de tourbe avec du matériel argileux.* — Cette formation se découvre entre les profils 4 et 2 (70 cm), atteint son épaisseur maxima au profil 6 (120 m) et se réduit à 45 cm au profil 14.

3°) *Argile non calcaire, d'origine glaciaire.* — On ne la rencontre que dans les profils 6 et 8, et son épaisseur est réduite (10 cm environ). L'irrégularité de ce dépôt et aussi son hétérogénéité, car il peut contenir çà et là des granules et graviers calcaires sont une marque typique du transport glaciaire.

4°) *Boue calcaire glaciaire,* riche en fractions fines, et à très forte effervescence à ClH, formant un niveau imperméable et retenant une nappe phréatique dont la hauteur varie avec la pluviométrie, mais qui est habituellement toujours très proche de la surface.

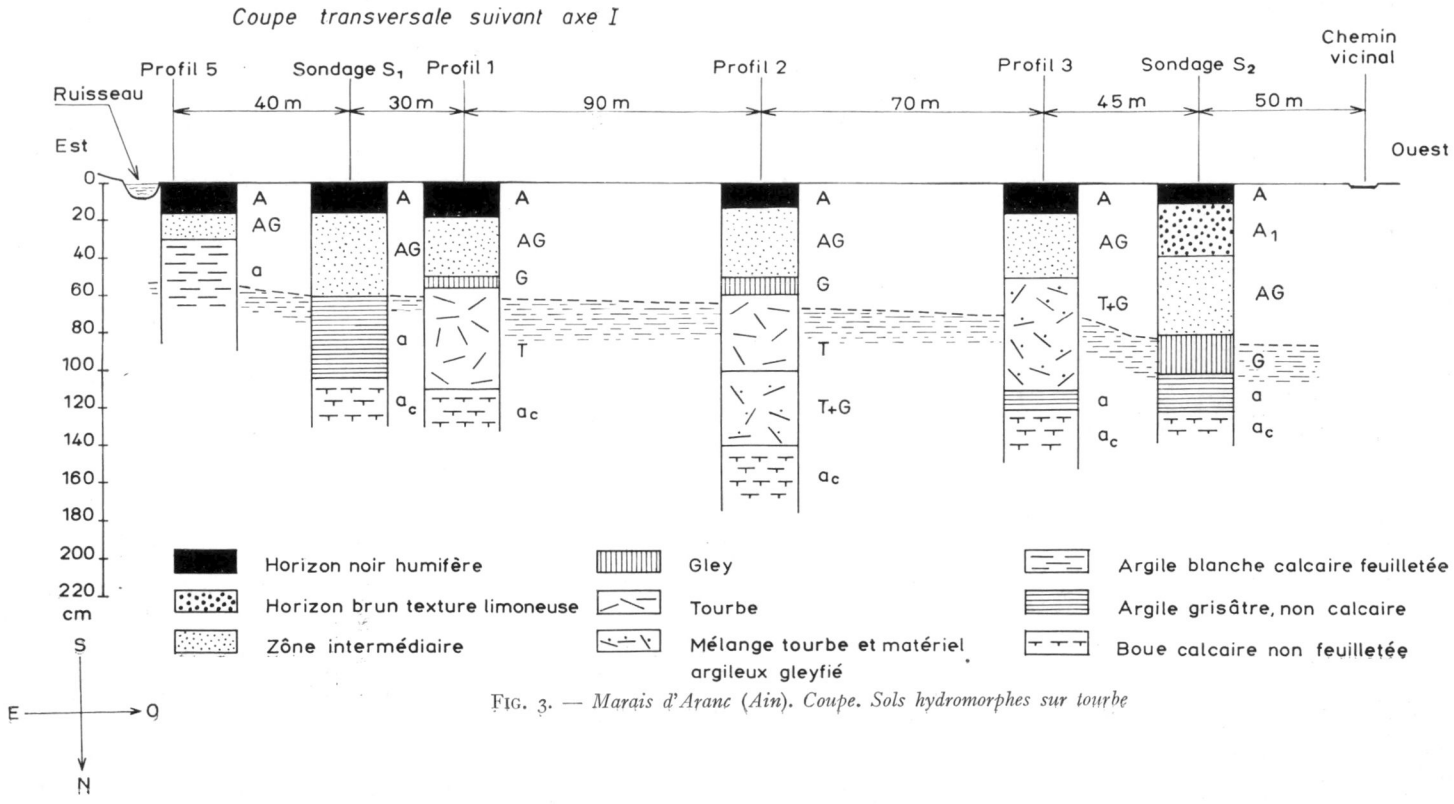


FIG. 3. — *Marais d'Arane (Ain). Coupe. Sols hydromorphes sur tourbe*

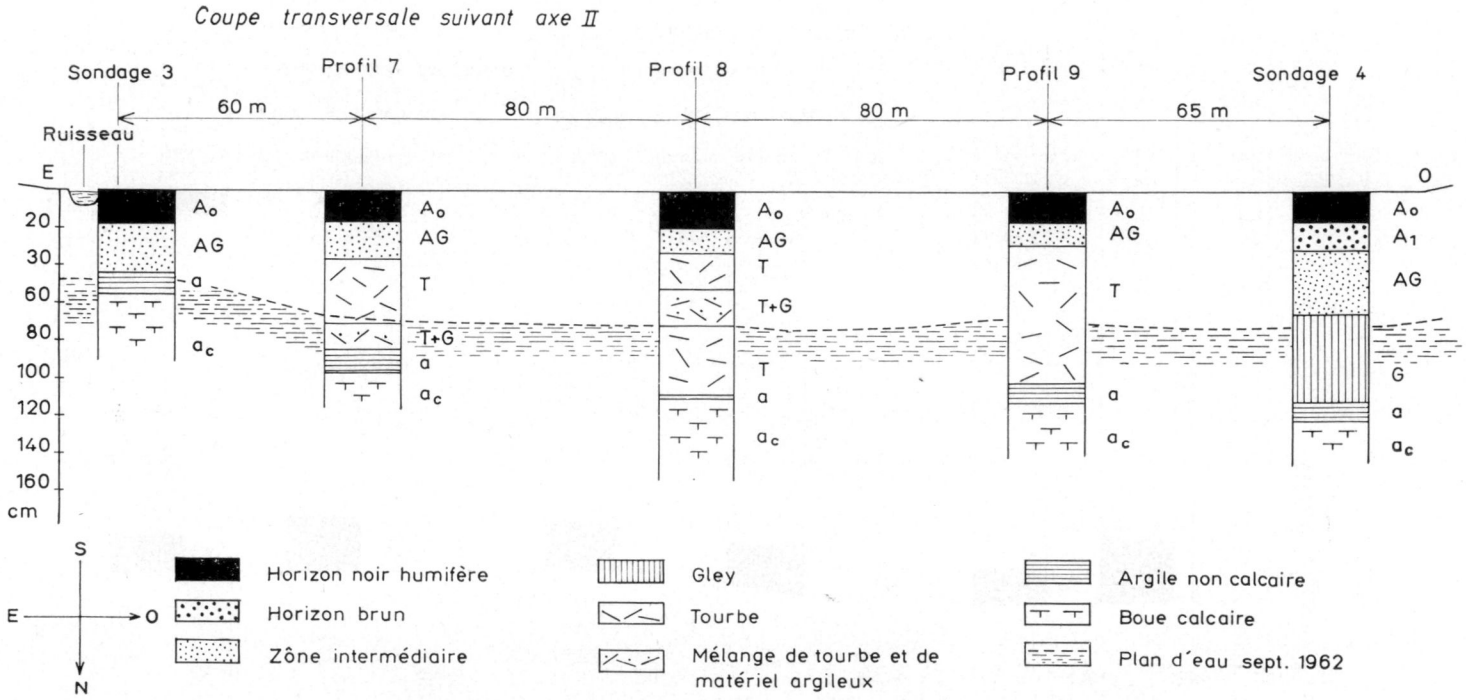


FIG. 4. — *Marais d'Aranc (Ain). Coupe. Sols hydromorphes sur tourbe*

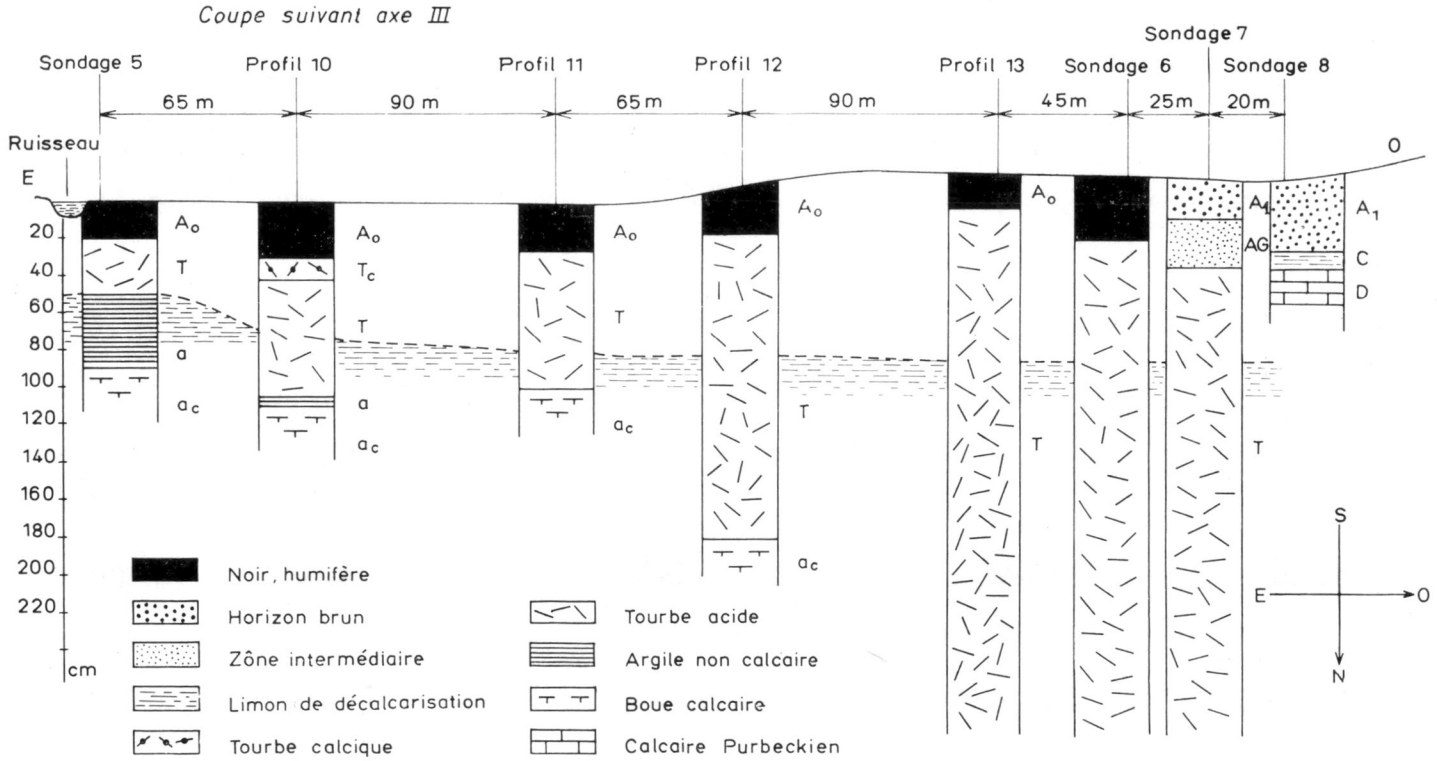


FIG. 5.— *Marais d'Arane (Ain).*
(Coupe. Les Léchères-Monterniet-Léchère). Sols sur tourbe

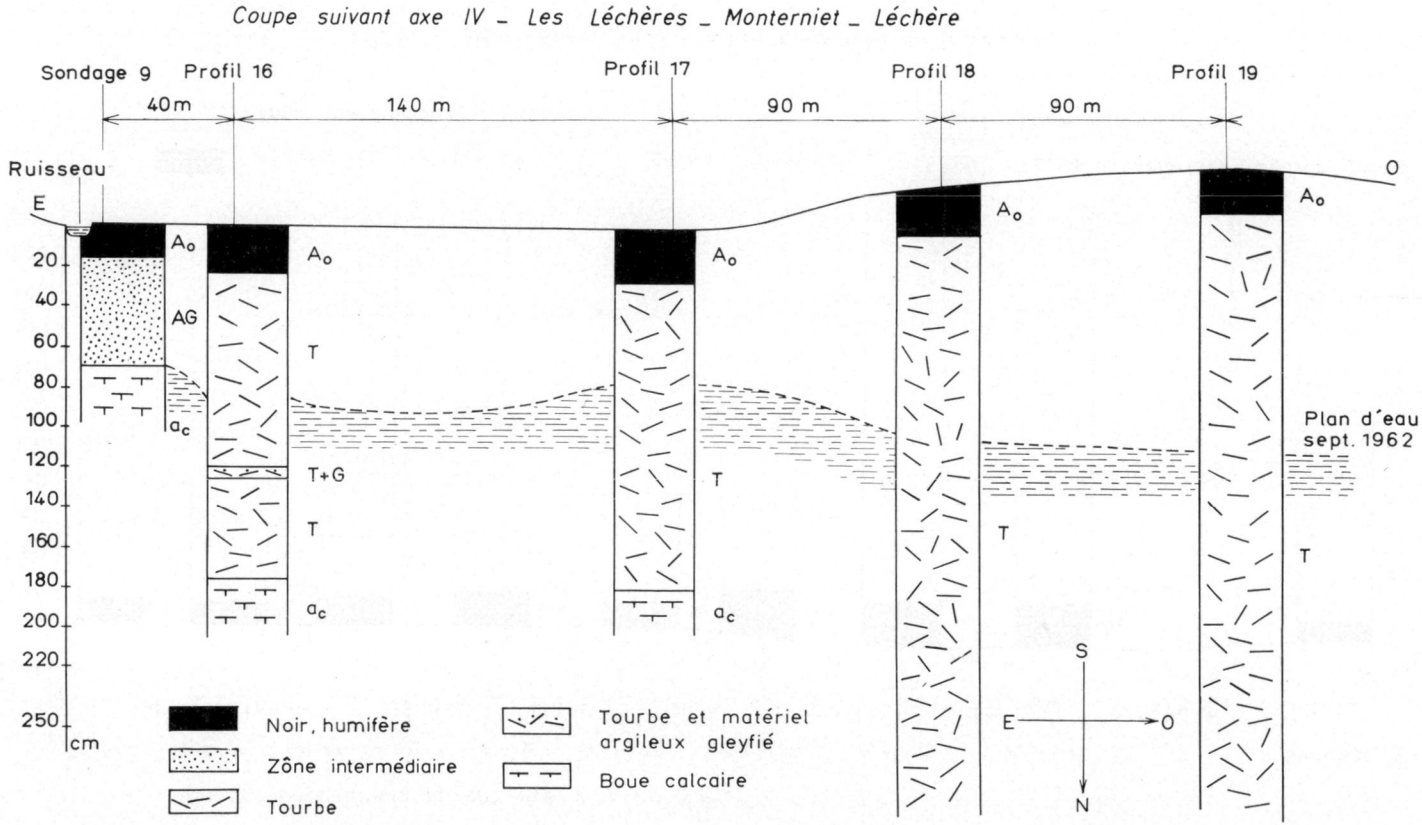


FIG. 6. — *Marais d'Aranc (Ain). Sols sur tourbe.* (*Coupe.* 1 *Les Léchères-Monterniet-Léchère.*)

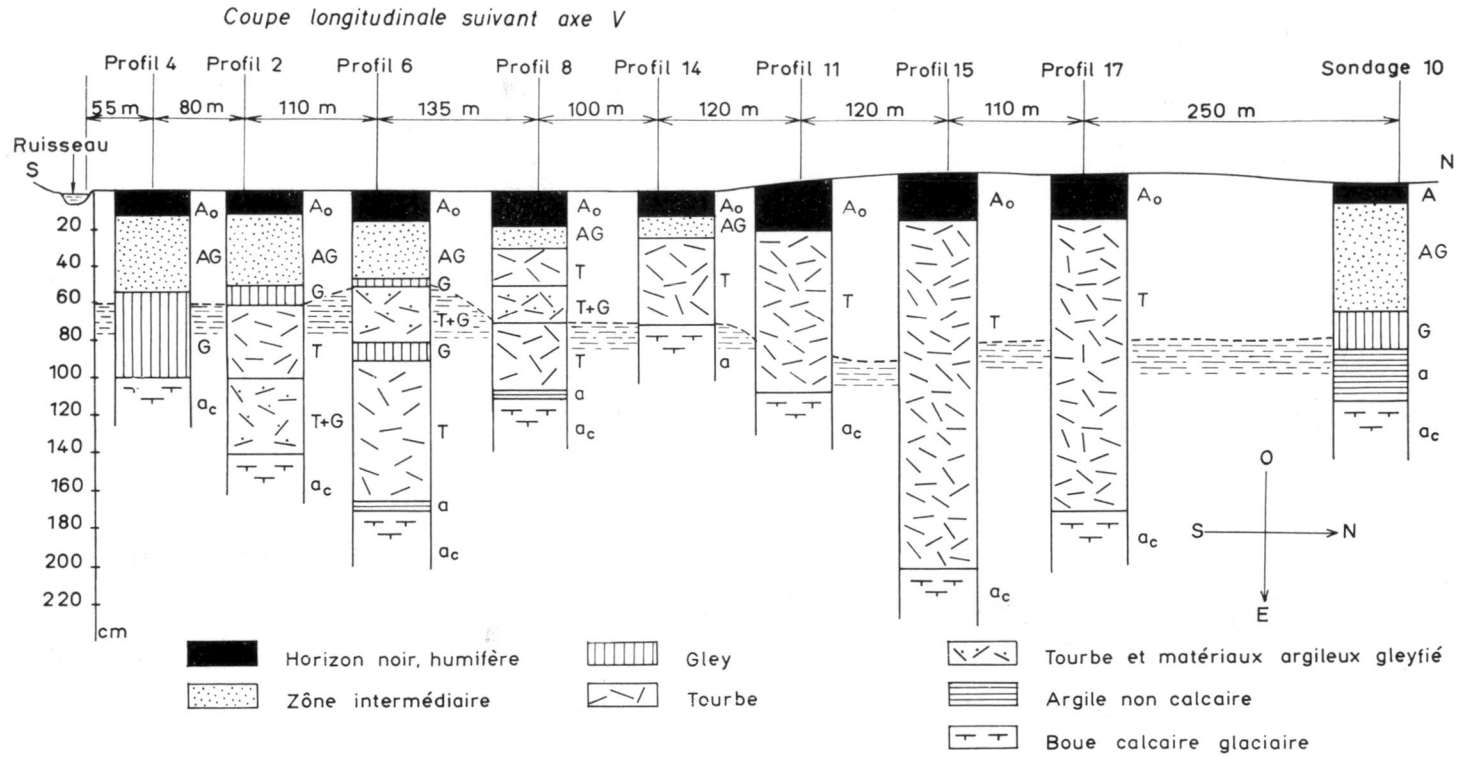


FIG. 7. — *Marais d'Aranc (Ain). Coupe. Sols hydromorphes et sols sur tourbe*

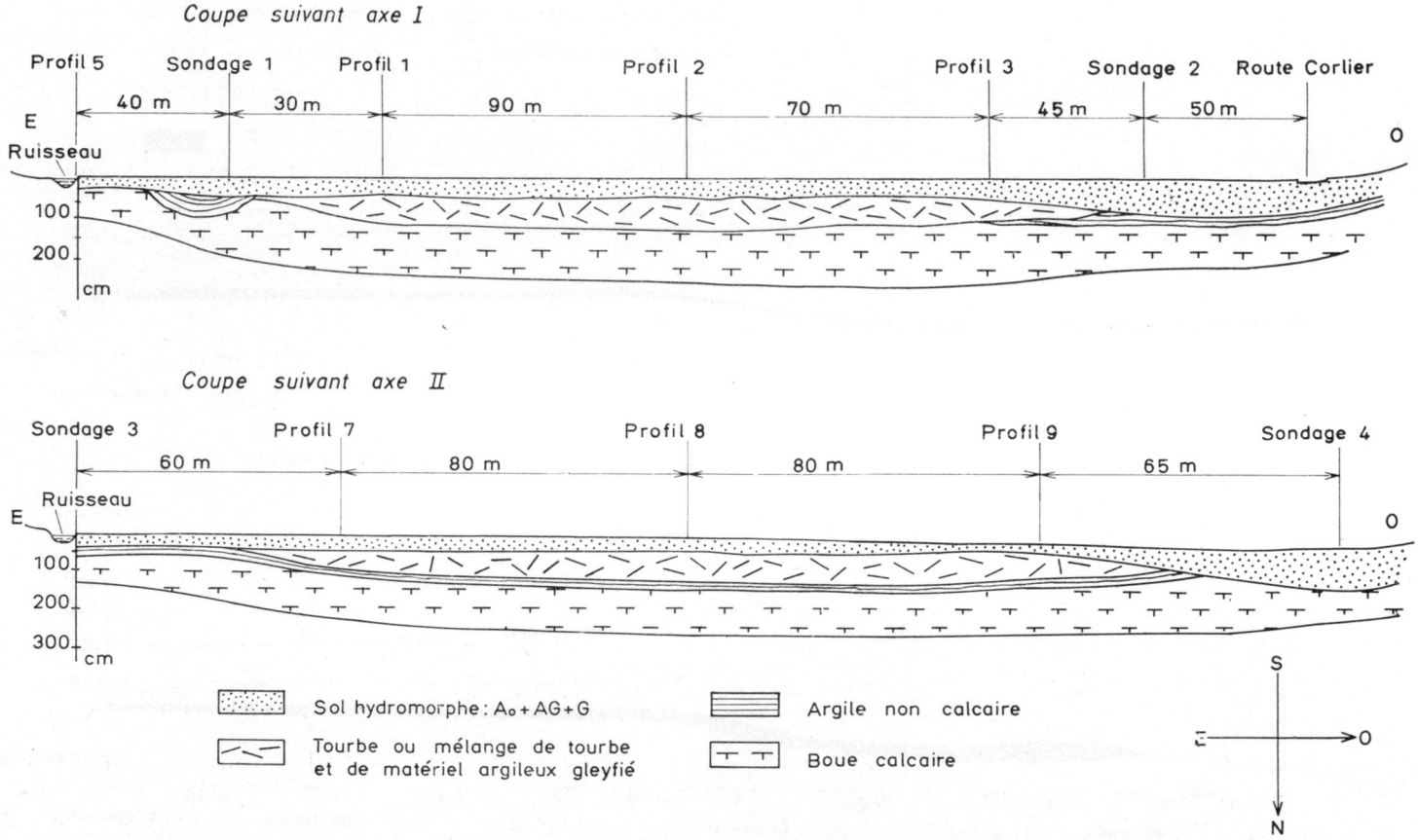


FIG. 8. — *Marais d'Aranc (Ain). Sols hydromorphes sur tourbe*

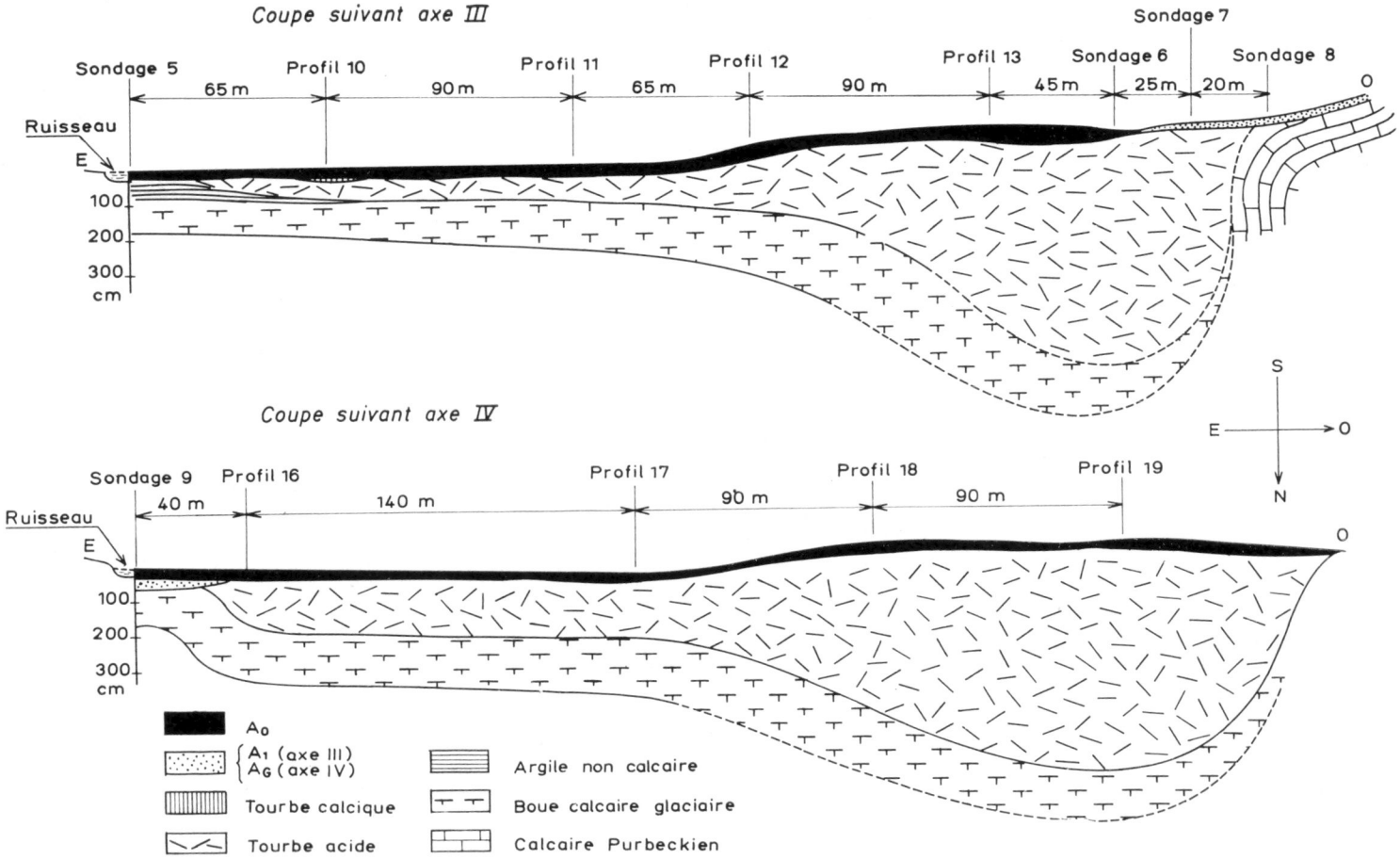


FIG. 9. — *Marais d'Aranc (Ain). Coupes — Sols sur tourbe*

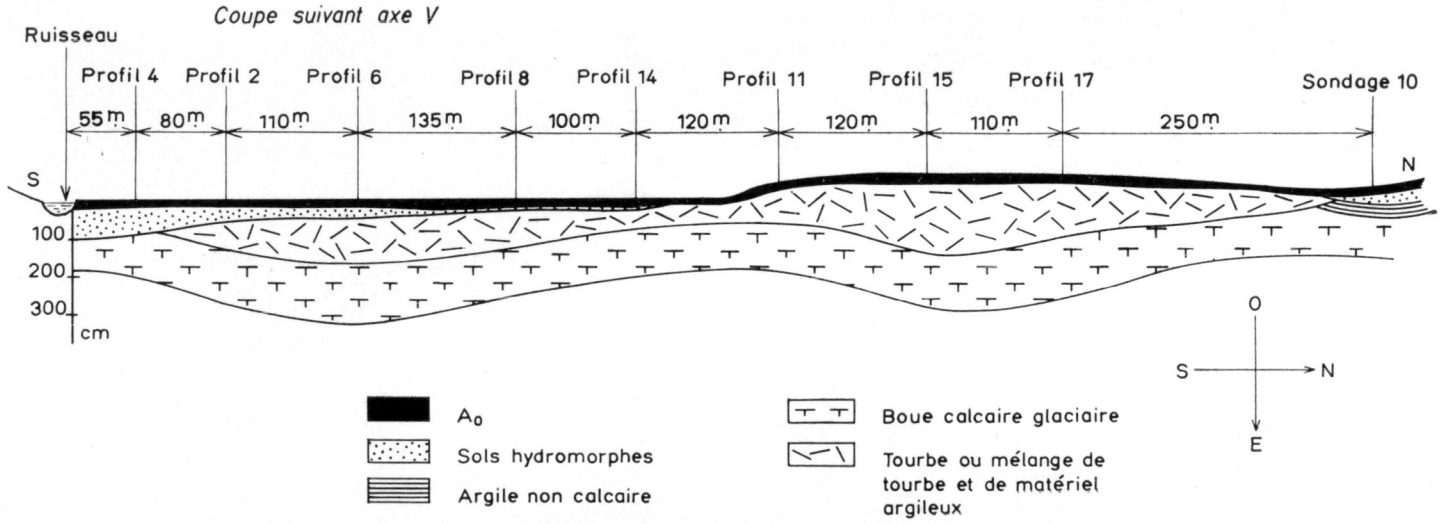


FIG. 10. — *Marais d'Aranc (Ain). Coupe*

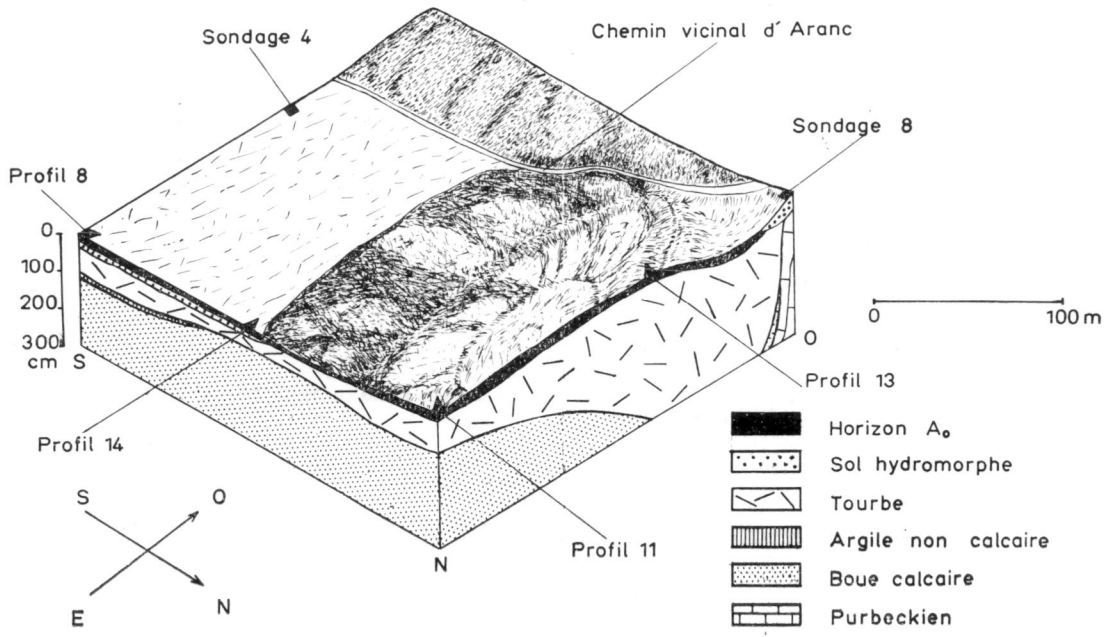


FIG. 11. — *Bloc diagramme*

2e Dépression.

1°) *Horizon* A_0, extrêmement riche en matières organiques et pouvant atteindre 25 cm dans les profils 15 et 17 notamment. Absence de sols hydromorphes sauf à l'extrémité où ils réapparaissent vers le sondage 10, à la limite du marais.

2°) *Tourbe,* souvent hétérogène dans sa composition et sa structure, avec notamment une zone supérieure très décomposée, car soumise plus intensément à la dégradation des agents climatiques et biologiques, et une zone inférieure, où la décomposition est nettement moins avancée ; son épaisseur s'accroît régulièrement depuis le profil 14 jusqu'au profil 15 (190 cm) pour se relever au-delà (profil 17 = 135 cm) et disparaître au sondage 10.

3°) *Boue calcaire glaciaire.* — Identique à celle de la 1re dépression.

Examen suivant les axes transversaux (350 *à* 400 *m*)

Les schémas 3, 4, 5, 6, 8, 9 établis suivant les quatre axes transversaux d'orientation est-ouest précisent la structure générale esquissée suivant la direction sud-nord et permettent de saisir les différences morphologiques entre la partie

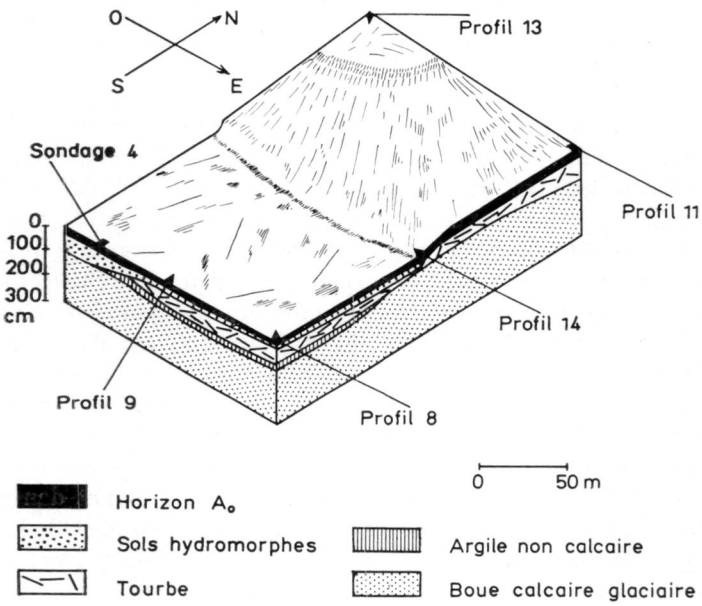


FIG. 12. — *Bloc diagramme*

amont et la partie aval. Le graphique 8 montre en effet que la 1er dépression est symétrique, surtout au niveau de l'axe II ; sa profondeur est maxima dans sa partie centrale, et il n'existe aucune discontinuité dans la succession des dépôts. Au contraire, la 2e dépression comblée par la tourbière est nettement dissymétrique (schéma 9). La couche de tourbe de très faible épaisseur au ruisseau de la Jarine (50 cm)

s'accroît de façon progressive jusqu'au niveau des profils 11 et 12 de l'axe III et du profil 17 de l'axe IV où la boue calcaire se rencontre vers 180 cm, et brusquement en l'espace de 90 mètres, prend une épaisseur telle qu'il n'est plus possible d'en connaître la valeur ; dans les profils 13, 18, 19 les sondages ont été limités à 310 cm et ont toujours ramené un matériel tourbeux. Le fait est connu des habitants de la région dont certains affirment, à la suite d'observations déjà anciennes, qu'il y aurait une dizaine de mètres de tourbe. Mais, ce qui est surtout remarquable, c'est le plongement brutal des couches de tourbe à l'extrémité ouest du Marais, au contact des assises calcaires redressées presque à la verticale. En effet, sur l'axe III, le sondage 7 arrêté à 310 cm n'a toujours pas rencontré la boue glaciaire, alors que 20 mètres plus loin, le sondage met en évidence dès 50 cm le calcaire purbeckien.

En résumé, le marais d'Aranc offre l'exemple d'une structure complexe, figurée par les 2 blocs diagrammes 11 et 12 ; dans sa partie méridionale, il est formé d'un premier bassin symétrique, auquel fait suite dans sa partie nord un second bassin dissymétrique, véritable synclinal écrasé, avec sa « poche de subsidence » due à un phénomène local de surcreusement glaciaire.

V. — ÉTUDE PÉDOLOGIQUE DU MARAIS D'ARANC

A. — Zone amont — Sols hydromorphes riches en humus (Graphique 13)

Profils 1 à 9 inclus et profil 14 — Sondages 1 à 14 — 9 et 10.

La présence d'un substrat imperméable à une faible profondeur, d'alluvions riches en fractions fines et en matériaux organiques susceptibles de stocker des réserves hydriques qui sont sans cesse renouvelées par les précipitations relativement abondantes dans le Haut-Bugey et par les apports du ruisseau de la Jarine et enfin l'horizontalité du pays qui freine l'écoulement, créent des conditions éminemment favorables à l'établissement d'un plan d'eau rapproché de la surface. Effectivement, en septembre 1962, année exceptionnellement sèche, pouvant donc servir de référence, celui-ci, suivant les cas a été trouvé entre 60 et 90 cm. Mais, en période humide, il s'élève rapidement, si bien que toute la région est inondée et que son exploitation devient impossible. En égard à cette structure et à cette disposition du plan d'eau permanent et affecté de fortes oscillations, il est tout naturel d'avoir affaire, dans cette zone amont, à des sols hydromorphes. Ils la couvrent dans sa totalité, mais présentent entre eux de sensibles différenciations, en fonction de la nature des dépôts qui ont contribué à leur formation ; un essai de synthèse permet de les classer en trois groupes :

1°) Les sols hydromorphes sur boue glaciaire d'ordinaire les plus profonds (90 à 100 cm) ex. profils 3 — 4 — 5, sondages 2 — 3.

2°) Les sols hydromorphes reposant sur un mélange de tourbe et de matériel argileux gleyfié de profondeur moyenne (60 cm) — exemple profils n° 1 — 2 —6 — 8.

3°) Les sols hydromorphes sur tourbe seule (les moins profonds de tous) 40 cm — exemple profils n° 1 — 7 — 9.

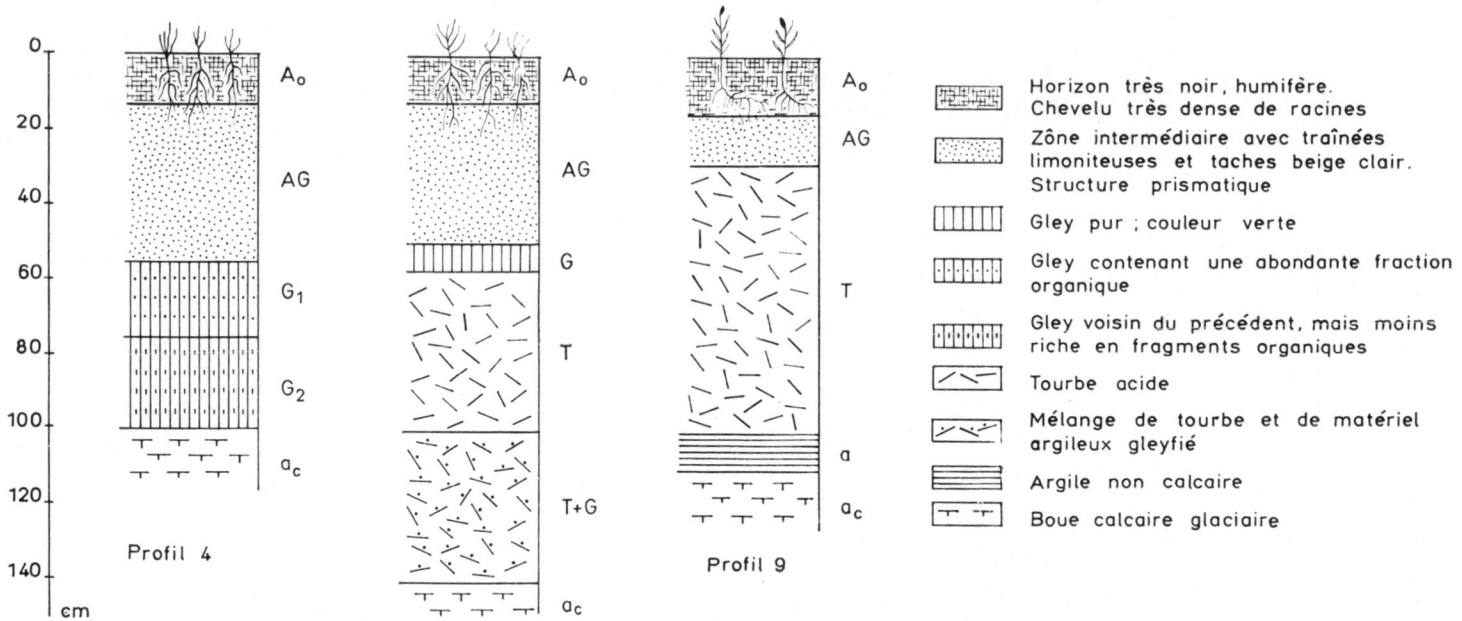


FIG. 13. — *Marais d'Aranc (Ain). Sols hydromorphes*

1°) *Sols hydromorphes sur boue glaciaire* (ex. profil 4)

Ce profil donnera une physionomie assez représentative de cet ensemble de sols. Il se localise à proximité du ruisseau de la Jarine, à l'extrémité sud du marais, dans la zone où la végétation s'avère la moins défavorable. En effet, le trèfle se développe en abondance accompagné toutefois par des carex et des joncs, dont une partie se trouverait sans doute éliminée à la suite d'un assainissement. Les horizons sont les suivants :

A_0 (0-13 cm), noir, extrêmement riche en matières organiques (30,4 p. 100), à décomposition lente par suite des conditions anaérobies et de pH 6,3. La densité des racines crée un chevelu très complexe. La structure de la partie minérale est mi-grumeleuse, mi-grenue.

A G : (13-55 cm) avec une texture argileuse, et une structure prismatique, couleur rouille le long des racines. Cet horizon intermédiaire annonçant le gley correspond à la zone d'oscillation de la nappe phréatique.

G : (55-100 cm) pouvant se subdiviser en deux sous-horizons — G_1 (55-75 cm) constitué de matériel gleyfié, verdâtre, contenant des fractions organiques relativement abondantes et G_2 (75-100 cm) ,très argileux, compact, assez peu différent de G_1, sauf par le matériel organique moins abondant ici. Le plan d'eau se localise à 60 cm.

Boue calcaire à partir de 100 *cm.*

2°) *Sols hydromorphes sur mélange de tourbe et de matériel argileux* (ex. profil 2)

Ils se localisent dans la partie centrale de l'axe II et montre les horizons suivants:

A_0 : (0-12 cm) noir, très humifère, 24,2 p. 100 de matières organiques, doté d'un très abondant chevelu racinaire, tout à fait semblable à l'horizon A_0 du profil 4.

A G : (12-50 cm) avec une structure prismatique typique et des racines gainées par des oxydes de fer rouille.

G : (50-56 cm) verdâtre, riche en argile, de faible épaisseur, avec à la base, vers 54 cm, présence de matériel végétal abondant annonçant la tourbe.

T : = Tourbe (56-100 cm) à forte odeur de pourri. On remarque aussi la présence d'abondants débris de végétaux, non décomposés. Plan d'eau à 60 cm.

T + G : Mélange de tourbe et de matériel argileux gleyfié (100-140 cm). On constate dans cet horizon un accroissement de la partie minérale, non calcaire et gleyfiée. La couleur verdâtre est masquée par la matière organique très foncée, de sorte que toute la formation paraît noire.

Boue calcaire à partir de 140 *cm.*

3°) *Sols hydromorphes sur tourbe seule* (ex. profil 9)

Ils se situent sur l'axe II dans une zone où la végétation naturelle est très mauvaise : prêles de grande taille et ayant jusqu'à 5 cm de diamètre, carex et tussilages sont les espèces dominantes, au détriment des graminées fort rares où l'on relève presque exclusivement agrostis et brize.

Les horizons sont les suivants :

A_0 : (0-15 cm) identique aux autres profils, mais encore plus riche en matières organiques (43,5 p. 100).

AG : (16-28 cm) brun foncé, riche en matières organiques, mais plus faiblement hydromorphe que les profils avoisinants. Texture argileuse et structure surtout polyédrique. Belle coloration rouille le long des racines.

T : = Tourbe (28-100 cm) noire, avec une fraction minérale. Horizon paraissant homogène dans son ensemble. Plan d'eau à 60 cm.

Argile blanchâtre non calcaire (100-110 cm).

Boue calcaire à partir de 110 cm.

B. — Zone aval : sols humifères sur tourbe (Graphique 14)

Profils 10 à 21 à l'exclusion du profil 14 — Sondages 5 et 6.

Fortement différenciée de la zone amont au point de vue structural, la zone aval ne l'est pas moins au point de vue pédologique. La couverture d'alluvions transportés depuis le sud, et qui avait permis l'installation de sols hydromorphes, venant à disparaître dans la partie centrale du marais, le matériel tourbeux arrive à l'effleurement et détermine une gamme de sols organiques, ayant entre eux de fortes analogies, mais où il est possible d'inventorier plusieurs types qui diffèrent dans leurs détails. On peut ainsi décrire 4 profils auxquels se rattachent tous les autres.

1°) *Les sols sur tourbe acide et de constitution homogène.* Ils se localisent surtout le long de l'axe III (ex. profils 11 — 12 — 15 — 19).

2°) *Les sols sur tourbe acide de constitution hétérogène et pouvant de plus contenir du matériel argileux gleyfié et interstratifié* (ex. profil 16).

3°) *Les sols sur tourbe acide, comportant deux horizons distincts, déterminés par l'état de décomposition du matériel organique.* On les rencontre surtout dans la zone nord du marais, dans la 2e dépression (ex. profils 13 — 17 — 18 — 20 — 21).

4°) *Les sols sur un mince horizon de tourbe calcique reposant à son tour sur la tourbe acide :* ils sont exceptionnels et seul le profil 10 correspond à ce type.

1°) *Sols sur tourbe acide et de constitution homogène* (ex. profil 15)

Il se situe entre les axes III et IV.

La végétation est celle des tourbières avec mousses très abondantes, bruyères, carex, potentille tormentille. Les graminées sont représentées par *Molinia cœrulea* et *Nardus stricta*. Les horizons rencontrés sont les suivants :

A_0 : (0-25 cm) avec les caractéristiques identiques à ceux des profils décrits — pH = 4,5 : nat. organique 42,8 p. 100.

Tourbe (25 210 cm) homogène dans l'ensemble de la formation.

Boue calcaire : sans graviers.

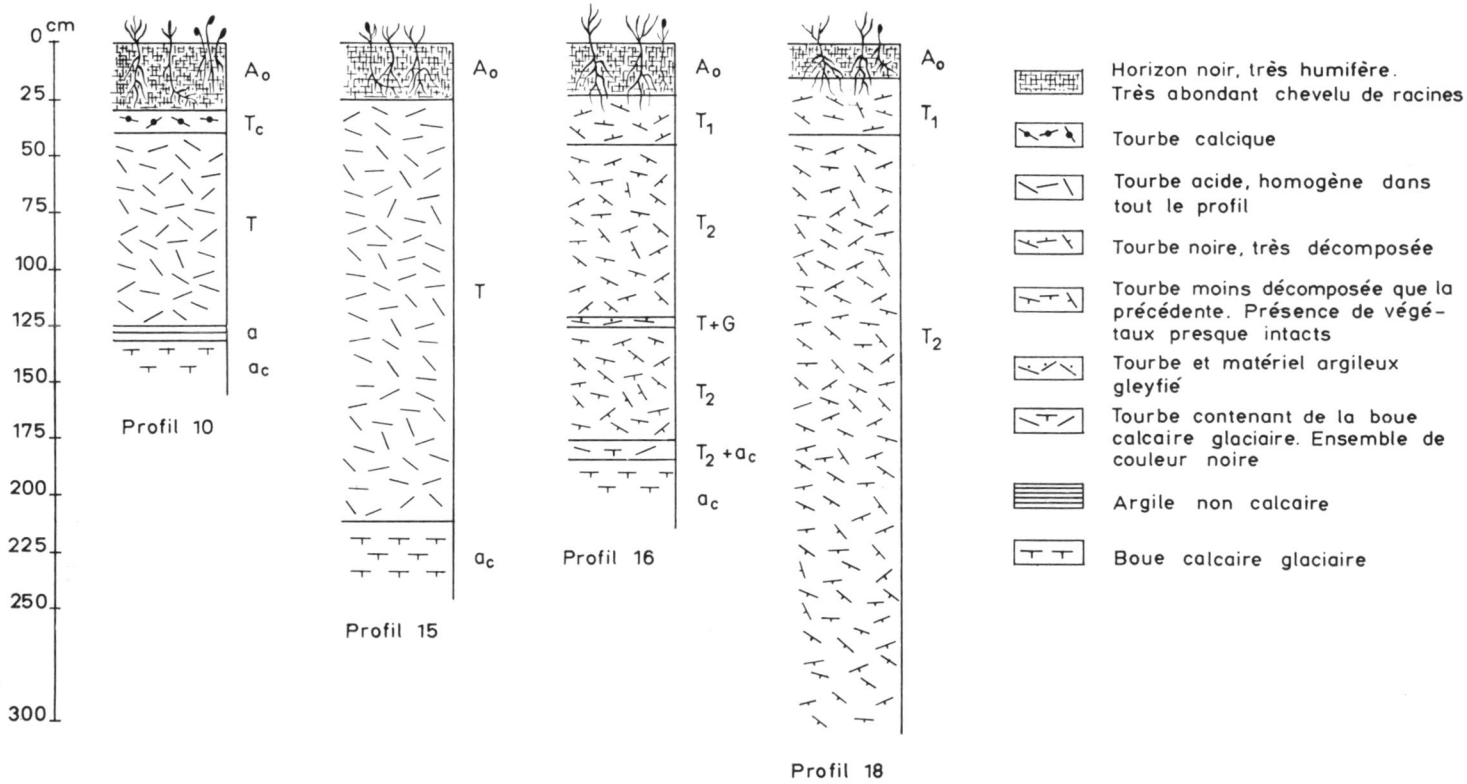


FIG. 14. — *Marais d'Aranc. Sols humifères sur tourbe.*

2°) *Sols sur tourbe de constitution hétérogène, avec matériel argileux interstratifié* (ex. profil 16)

Ce type mal représenté se rencontre dans la partie est de l'axe IV. Ici, pas de bruyères, quelques mousses, mais surtout une végétation à base de prêle, ériophore, carex et molinie. Il constitue le profil le plus complexe avec les horizons suivants :

A_0 : (0-22 cm) très noir, avec les caractéristiques habituelles : pH = 5,5 mat. organique = 40 p. 100.

T_1 1er Niveau de tourbe (22-45 cm) très transformée, à décomposition avancée et à l'odeur nauséabonde.

T_2 : 2e Niveau de tourbe (45-120 cm) avec un matériel végétal moins transformé, où l'on trouve certaines tiges et feuilles dans un parfait état de conservation.

Mélange de tourbe avec une fraction minérale un peu verdâtre, par conséquent gleyfiée (120-125 cm).

T_3 : 3e Niveau de tourbe (125-175 cm) dont le faciès est apparenté au second.

Tourbe contenant des particules de CO_3Ca (175-185 cm) ensemble de couleur noire. Effervescence assez forte.

Boue calcaire à partir de 185 *cm,* sans graviers, de coloration bleutée, en raison de sa gleyfication.

3°) *Sols sur tourbe acide, comportant deux horizons distincts* (ex. profil 18)

Il se localise sur l'axe IV au cœur du bassin le plus profond. La surface du sol est caractérisée par la présence de petites buttes occupées par les bruyères et la molinie. Les espèces dominantes sont : mousses — molinie — potentille et carex. Ici absence de prêle, parnassie et lichens. On rencontre successivement les horizons suivants :

A_0 : (0-20 cm) avec différenciation de deux sous-horizons, le 1er (0-12 cm) brun très foncé, et le 2e (12-20 cm) très noir, comme dans les autres profils.

1er *niveau de tourbe* (20-30 cm) très noire, spongieuse, très évoluée — Mat. Organiques = 37,8 p. 100. Cet horizon est aussi réduit dans les autres profils observés.

2e *niveau de tourbe à partir de* 40 *cm* et *jusqu'à* 305 *cm,* limite des observations — Matériel de même aspect, beaucoup moins évolué ; on rencontre des végétaux presque intacts et en particulier des fragments de bois d'une remarquable conservation.

4°) *Sols humifères sur tourbe calcique* (ex. profil 10)

Celui-ci se localise sur l'axe III, à une soixantaine de mètres d'un pont enjambant le ruisseau de la Jarine, dans une zone où la végétation est très mauvaise ; on ne relève en effet aucune graminée de valeur, mais au contraire un cortège floristique composé de *Calamagrostis lanceolata* — tussilage — prêle — carex — roseaux et menthe — La succession des horizons est la suivante :

A_0 : (0-30 cm), de grande épaisseur, très noir, avec un chevelu racinaire particulièrement dense, représentant en poids 43 p. 100 du sol.

T_c = tourbe calcique (30-42 cm) — Horizon spongieux, de couleur grisâtre dû au calcaire pulvérisé.

Le pH = 7,9 et la teneur en CO_3Ca atteint atteint 543 p. 1 000 dont 154 p. 1 000 est actif. Il s'agit d'une sédimentation locale, jamais retrouvée ailleurs, et qui illustre bien l'hétérogénéité de constitution du marais.

Ta = tourbe acide (42-125 cm) homogène dans son ensemble, de couleur noire — Plan d'eau à 90 cm.

Argile non calcaire compacte (125-130 cm).

Boue calcaire glaciaire à partir de 130 cm, avec graviers calcaires de faibles dimensions, sans consistance, en voie de décomposition.

VI. — APERÇU SUR LA VÉGÉTATION DU MARAIS D'ARANC OBSERVATIONS du 11 - 15 Septembre 1962

Un certain nombre de relevés floristiques ont été exécutés courant septembre 1962. Ils permettent à leur tour de souligner une fois de plus l'opposition très marquée entre les deux zones de la région étudiée.

1°) *Zone amont avec sols hydromorphes*

Zones fauchées par les agriculteurs, autour de l'axe I (en particulier, profils 1, 2, 3, 4.)

Cette partie du marais, la plus proche d'Aranc, est fauchée régulièrement par les agriculteurs les années où il est facile de l'atteindre. La végétation naturelle, bien que médiocre, est sans conteste la meilleure que l'on puisse rencontrer. On note surtout :

Trèfle rouge assez abondant ;
Flouve odorante ;
Vulpin des prés ;
Avoine jaunâtre ;
Carex et joncs (abondants) ;
Renoncule aquatique,.

Zones délaissées par les agriculteurs.

Elles correspondent pratiquement à l'espace compris entre les profils 6 et 14. Leur entretien est inexistant ; elles sont constamment inondées en hiver et très souvent en été. Aussi la végétation n'a-t-elle aucune valeur.

Les espèces rencontrées sont les suivantes (classées par degré de fréquence) :

Carex et joncs (très abondants) ;
Equisetum palustre (très abondants) ;
Equisetum limosum (de grande taille jusqu'à 80-100 cm) ;
Mentha aquatica (très abondante) ;
Tussilago farfara (très abondant) ;
Ranunculus aquatilis (très abondante) ;
Potentilla tormentilla (abondante) ;

Rhinantus Crista-galli, (assez rare).
Graminées rares :
Calamagrostis lanceolata ;
Briza media ;
Agrostis (sp.).

Le long du ruisseau de la Jarine (parcelle sous la Garalonnière, entre les axes II et III).

Cette zone absolument inutilisable à l'heure actuelle, est occupée surtout par 4 espèces végétales :

Phragmites communis ;
Calamogrostis lanceolata ;
Molinia cœrulea ;
Spirea ulmaria.

2°) *Tourbière de la partie aval du marais*

Les relevés floristiques conduisent aux identifications suivantes :

Molinia cœrulea (en touffes caractéristiques) très abondante ;
Calluna vulgaris (très abondante ;
Equisetum palustris (abondant) ;
Equisetum limosum (moins abondant) ;
Parnassia palustris (assez abondante) ;
Potentilla tormentilla (abondante) ;
Scabiosa (sp.) (abondante) ;
Carex (moins abondant) ;
Eriophorum (sp.) (localisé surtout près des rigoles, absent ailleurs) ;
Nardus stricta (peu abondant) ;
Menyanthes trifoliata (peu abondant) ;
Ranunculus aquatilis (peu abondant) ;
Agrostis (sp.) (rare).
Mousses bien représentées : *Hypnum et Sphagnum.*
Lichens (*Cladonia pyxidata ; Cladonia cornutaradiata*).

Abstraction faite de l'absence dans le Marais d'Aranc de l'espèce *Vaccinium myrtillus*, il est assez remarquable de constater que cette flore s'apparente étroitement avec celle relevée par CHAZE (1953) dans les tourbières de la région de Besse et des monts Dore (Puy-de-Dôme) en particulier au lac des Esclauzes, au col de la Croix-Morand, et près du lac de Montcineyre.

VII. — REMARQUES SUR LES RÉSULTATS ANALYTIQUES DU MARAIS D'ARANC

Boue glaciaire formant le substrat dans toute l'étendue du marais. Ce dépôt apparaît relativement homogène dans sa structure pour l'ensemble de la zone prospectée. Deux analyses granulométriques effectuées sur les échantillons n° 45 pré-

levé à 100-120 cm et n° 53 (40-50 cm) indiquent que ce matériel est uniquement formé de fractions fines inférieures à 2 mm, et pratiquement à 200 microns, car les sables grossiers sont négligeables. Cependant, les compositions granulométriques ne sont pas identiques et témoignent d'une hétérogénéité physique assez nette. L'argile représente 23 et 38 p. 100 du matériel, le limon 38 et 21 p. 100, et les sables

TABLEAU I

Analyses granulométriques : marais d'Aranc
Fraction < 2 mm

N° Échantillons	Profondeur en cm	Argile < 2 μ	Limon 2-20 μ	Sables très fins 20-50 μ	Sables fins 50-200 μ	Sables grossiers 200-2 000 μ
12	20-30	49	29	18	0,5	0
13	35-45	45	23	23	7	2
14	50-54	42	29	19	8	2
15	60-80	56	20	19	4,5	0,5
22	20-40	38	29	18	10	5
32	20-40	64	28,5	8	0,5	0
33	65-80	66	26	5	1	2
43	60-70	58	27	13	2	0
44	75-90	23	32	12	14	19
45	100-120	23	38	16	22	1
52	20-30	50	38	10	1	1
53	40-50	38	21	33	7	1
63	50-80	53	31	14	1	1
72	20-30	67	26	5	1	1
73	40-70	53	30	13	3	1

très fins 16 et 33 p. 100. Tirant son origine des diverses formations calcaires ou proches parentes des calcaires avoisinants, ce matériel a subi une intense désagrégation physique, certes variable d'un point à un autre, avec des remaniements au cours des phases glaciaires, mais pour atteindre en définitive un degré de pulvérisation marqué puisqu'il ne comporte que des fractions fines.

Ce substrat, qui joue le rôle de niveau imperméable, présente de grandes analogies dans sa nature chimique. Partout sa teneur en Co_3Ca est élevée : 498 p. 1 000, 543 p. 1 000, 780 p. 1 000 respectivement pour les trois échantillons traités dont un pourcentage assez constant (21 à 28 p. 100) représente la fraction active.

1°) Zone amont avec sols hydromorphes (Profils 1 a 9 inclus)

Analyses granulométriques

La mise en œuvre des analyses granulométriques a été particulièrement délicate. La haute teneur en matières organiques des horizons A_0 a constitué un obstacle très sérieux pour ces déterminations. Aussi, eu égard à ces difficultés, a-t-il fallu

renoncer à poursuivre ces examens analytiques qui n'auraient pu donner que des résultats fortement sujets à caution. Dès lors, nous nous sommes bornés à quelques analyses des horizons sous-jacents intéressant soit les zones AG et G des sols hydromorphes, soit les zones de tourbe ou de matériel apparenté.

De la consultation des données recueillies, il est possible de dégager les faits suivants :

a) Les sols hydromorphes de la zone amont sont tous constitués par du matériel fin avec argile prédominante, puisqu'elle représente 50 p. 100 et souvent plus des éléments du sol.

Partout absence de cailloux et graviers et pratiquement des sables grossiers et sables fins, hormis l'échantillon 44 prélevé dans la zone 75-90 cm du profil 4 où ces fractions représentent 10 p. 100 et 14 p. 100 des éléments inférieurs à 2 mm.

b) Dans tous les profils, mais à des degrés divers, il faut souligner l'importance du matériel végétal recueilli sur le tamis de 2 mm dans les horizons A_0 ; en effet, les racines représentent en poids de 3,5 p. 100 jusqu'à 36 p. 100 de l'ensemble du sol, ce qui est considérable. Cette évaluation est en relation directe avec la situation des prélèvements. Elle est la plus faible en bordure du marais proprement dit (profils 4 et 5) et atteint les plus hauts niveaux dans le marais lui-même, le long des axes I et II.

c) Il existe entre les profils de notables différences dans la composition granulométrique. Par exemple, si l'on se déplace de l'est vers l'ouest, le long de l'axe I, c'est-à-dire depuis la Jarine jusqu'au chemin vicinal conduisant à Aranc, on constate que pour les horizons A_0 des trois profils 1 — 2 — 3, identiques au point de vue morphologique, ce taux d'argile varie sensiblement avec les teneurs respectives de 49 p. 100, 38 p. 100 et 64 p. 100. Par contre, ces variations sont moins accusées le long de l'axe II. La fraction limon de ces mêmes horizons A_0 semble n'être affectée que par de faibles oscillations et constitue après l'argile l'élément le plus important (27 à 30 p. 100 de la terre fine). Le taux des sables très fins peut varier du simple au triple (5 à 18 p. 100) ; quant à celui des sables fins, il n'intervient que pour une part infime du total.

d) Le long des profils, la répartition des effectifs granulométriques peut présenter des analogies avec celle décelée en surface comme par exemple dans le cas des échantillons de l'axe I, de telle sorte que les courbes qui schématisent cette répartition affectent des tracés de même allure, et sont parfois confondues. Il n'en est plus de même par contre le long de l'axe II et en bordure du marais (profil 4) où des différences dans la composition granulométrique apparaissent en profondeur et où les courbes s'écartent sensiblement de celles des horizons supérieurs, confirmant les observations glanées sur le terrain. Par exemple, les résultats obtenus dans le profil 4 pour les échantillons 43 et 44 attestent la présence de deux horizons gleyfiés G_1 et G_2 décelables à l'observation directe et correspondant à deux dépôts successifs. Pour les échantillons 72 et 73 dans le profil 7, on passe de la zone intermédiaire AG du sol hydromorphe à la zone gleyfiée enrichie de matériel tourbeux.

TA

Analyses chimiques des échan

N° d'échantillon	Profondeur (en cm)	% des racines recueillies par le tamis de 2 mm (% en poids)	pH	CO_3Ca total (‰)	CO_3Ca actif (‰)
11	0-16	20	6,2	—	—
12	20-30		6,7	—	—
13	35-45		6,9	—	—
14	50-54		6,3	—	—
15	60-80		6,5	—	—
21	0-10	22	6,5	—	—
22	20-40		6,9	tr.	—
23	50-55		6,4	tr.	—
24	60-80		6,5	tr.	—
31	0-15	36	6,3	—	—
32	20-40		6,6	tr.	—
33	65-80		6,7	tr.	—
41	0-10	3,5	6,3	tr.	—
42	25-40		7,3	tr.	—
43	60-70		6,9	tr.	—
44	75-90		7,1	tr.	—
45	100-120		8,1	498	144
51	0-16	4	7,1	tr.	—
52	20-30		7,1	tr.	—
53	40-50		8,3	780	161
61	0-10	18	6,7	—	—
62	25-40		7,0	tr.	—
63	50-80		6,5	tr.	—
64	90-150		6,3	—	—
71	0-15	4,5	6,7	—	—
72	20-30		6	—	—
73	40-70		6	—	—
74	85-95		6,5	—	—
81	0-16	15	6,6	—	—
82	20-30		6,2	—	—
83	35-50		6,0	—	—
84	60-70		6,2	—	—
85	75-90		6,9	—	—
91	0-15	4	6,5	—	—
92	15-25		6,1	—	—
93	35-60		6,1	—	—

U 2

s du marais d'Aranc (Ain)

Analyse de la fraction < 2 mm						
N (‰)	Matières organiques (%)	H_2O^- (%)	H_2O^+ (%)	Fraction exclusivement minérale déduite de la perte au feu	P p. p. m. Barbier-Morgan	K p. p. m. Barbier-Morgan
15,20	30,40	17,86	7,09	44,65	1	23
4,30	8,60	6,48	3,82	81,10	< 1	11
2,60	5,20	6,39	3,54	84,87		
		9,32				
		13,66				
12,10	24,20	11,70	7,56	56,54	1	48
2,65	5,30	5,83	3,68	85,19	2	11
		5,64				
		11,95				
15,10	30,20	16,48	4,55	48,77	1	11
4,55	9,10	8,07	4,68	78,15	< 1	11
15,20	30,40	12,25	6,39	50,96	3	60
3,65	7,30	6,68	4,01	82,01	1	11
6	12,00	7,68				
5,8	11,60	7,89				
		1,50				
13,80	27,60	10,42	4,98	57,0		36
7,90	15,80	8,34	3,48	72,38	< 1	11
		0,96				
26,50	53	13,53	16,17	17,3		
4,25	8,5	6,54	3,94	81,02	3	11
		7,12				
		11,53				
24,15	18,30	13,56	9,27	28,87		
8,70	17,40	6,44	5,08	71,08	< 1	11
11,50	23,00	6,95				
		3,24				
21,65	43,30	10,92	17,18	28,60		
13,90	27,80	7,43	9,64	55,13		
16,10	32,20	8,94	12,30	46,56		
8,90	17,80	6,06				
13,80	27,60	8,13				
19,10	38,20	12,85	17,02	31,93		
13,40	26,80	9,73	10,28	53,19	1	88
21,20	42,40	11,38	13,50	31,72		

TAI

Analyses chimiques des échan

N° d'échantillon	Profondeur (en cm)	% des racines recueillies par le tamis de 2 mm (% en poids)	pH	CO_3Ca total (‰)	CO_3Ca actif ‰
101	0-25	43	6,3	—	—
102	30-40		7,9	543	154
103	50-80		6,9	tr.	—
111	0-25	20	5,8	—	—
112	40-70		6,0	—	—
121	0-25	7	4,1	—	—
122	40-70		4,5	—	—
131	0-20	21	4,5	—	—
132	25-50		4,5	—	—
133	65-85		5,5	—	—
141	0-10	35	5,7	—	—
142	15-25		5,7	—	—
143	40-70		5,8	—	—
151	0-25	29	4,5	—	—
152	50-120		5,2	—	—
153	170-200		5,7	—	—
161	0-20	23	5,5	—	—
162	20-40		5,4	—	—
163	60-90		5,9	—	—
171	0-25	29	6,1	—	—
172	30-50		5,9	—	—
173	70-90		6,1	—	—
174	180-190		7,7	572	163
181	0-20	15	4,3	—	—
182	20-40		3,9	—	—
183	60-90		4,6	—	—
191	0-22	6	4,1	—	—
192	35-60		3,7	—	—
193	70-100		4,8	—	—
201	0-20	12	6,3	—	—
202	30-50		5,8	—	—
203	70-90		5,7	—	—
211	0-20	7	6,3	—	—
212	30-50		5,9	—	—
213	75-95		5,5	—	—

AU 2 (suite)

ns du marais d'Aranc (Ain)

Analyse de la fraction < 2 mm						
N (‰)	Matières organiques (%)	H_2O^- (%)	H_2O^+ (%)	Fraction exclusivement minérale déduite de la perte au feu	P p.p.m Barbier-Morgan	K p.p.m. Barbier-Morgan
21	42	12,22	18,35	27,43		
9,6	19,2	11,85	22,89	22,16	1	11
21,5	43	11,51	23,22	22,27		
19,50	39	13,01	17,17	30,82		
23,10	46,20	12,06	32,11	13,43		
23,60	47,20	10,09	26,93	15,78		
21,20	42,40	11,45	10,83	35,32		
19,60	39,20	9,64	22,32	28,84	1	82
18,90	37,80	10,69	44,80	6,71		
16,20	32,40	11,04	48,72	7,84		
14,60	29,20	8,97	15,26	46,57	< 1	44
11,30	22,60	7,84	11,67	57,89	< 1	11
14,20	28,40	7,80	5,94	57,86		
21,40	42,80	9,95	27,83	19,42		
17	34	12,53	42,11	11,36		
18,90	37,80	12,61	37,54	12,05		
20	40	10,3	19,66	30,04		
22,6	45,2	11,23	20,67	22,90		
23	46	11,41	32,50	10,09		
19,60	39,20	10,55	24,06	26,19	< 1	
25	50	10,94	17,49	21,57		
16,6	33,20	11,69	46,92	8,19		
0,15	0,30	1,48	31,10	67,12		
21,60	43,20	10,30	38,07	8,43		
18,90	37,80	11,45	44,25	6,50		
16,90	33,80	11,41	48,44	6,35		
20,20	40,40	9,89	29,29	20,42		
19,40	38,80	12,36	39,54	9,30		
19,30	38,60	12,59	38,21	10,60		
19,5	39,00	10,34	15,70	34,96		
20,3	40,60	11,34	19,52	28,54		
18,9	37,80	11,24	26,58	24,38		
18,90	37,80	10,32	26,77	25,11		
18,40	36,80	13,00	27,82	22,38	< 1	11
21,55	43,10	13,11	32,29	11,50		

En somme, ces analyses granulométriques bien qu'en nombre insuffisant, complètent utilement les données de la morphologie des profils, et mettent en évidence la variabilité des dépôts successifs observés dans la zone amont.

Analyses chimiques

pH (20 *g de terre pour* 50 *ml d'eau*).

Dans les horizons supérieurs humifères, ses variations accusent une certaine amplitude : 6,2 à 7,1. Ces valeurs, relativement élevées et cela malgré une végétation acidiphile, annoncent. contrairement à la zone aval tourbeuse, un mull parfois légèrement calcique, ce que confirme le dosage du CO_3Ca total.

En profondeur, l'évolution du pH est variable, et en étroite relation avec la composition hétérogène des horizons sous-jacents. A ce titre, deux facteurs fondamentaux interviennent pour en fixer les oscillations au sein d'un même profil : d'une part, la présence de traces de CO_3Ca, arrachées probablement à la boue glaciaire que l'on décèle notamment dans les profils 2 — 3 — 4 — 5 et qui provoquent l'élévation du pH à des valeurs voisines de la neutralité, et d'autre part, les dépôts de tourbe ou de matériel mixte formé de tourbe associée à une fraction minérale, interstratifiés dans certains profils qui, au contraire, en déterminent la décroissance : échantillons 64 — 73 — 83 où le pH admet alors comme valeurs 6,3 — 6,0 et 6,0.

Azote organique.

L'ensemble des sols de la zone amont d'Aranc se caractérise par une très grande richesse en azote organique. En surface, les taux voisinent : 15 p. 1 000 dans la région localisée autour de l'axe I et s'élèvent encore autour de l'axe II, qui n'est plus très éloigné de la zone exclusivement tourbeuse pour atteindre les taux considérables de 24 p. 1 000 et même 26,6 p. 1 000. Cette énorme réserve d'azote est liée aux difficultés de minéralisation et n'est pas directement utilisable par les végétaux. Par contre, elle exerce une heureuse incidence sur la structure grenue ou grumeleuse des horizons A_0. Ces résultats se recoupent assez bien avec ceux trouvés dans l'étude du marais Vernier par L. HÉDIN et J. M. LEFEBVRE (1954). A la suite de l'horizon A_0 (0-15 cm) cet azote organique diminue, mais sa valeur est toujours fonction de la situation et de la nature pédologique des horizons rencontrés. Autour de l'axe I, les teneurs notées à 40 cm s'abaissent entre 2,6 p. 1 000 et 4,55 p. 1 000, tandis qu'autour de l'axe II, à 30 cm, elles atteignent les hauts niveaux compris entre 8.7 et 13,9 p. 1 000. Ces valeurs s'élèvent à nouveau dans ces horizons gleyfiés inférieurs enrichis en matériel organique (profil 4) et à plus forte raison dans les niveaux tourbeux qui succèdent aux sols hydromorphes dans les profils 7 — 8 —9. Dans le profil 9, la zone 35-60 cm comporte 21,20 p. 1 000 d'azote organique, soit plus que l'horizon A_0 : 19,10 p. 1 000.

Fraction exclusivement minérale contenue dans les profils et déterminée par la perte au feu.

L'abondance considérable des matières organiques et les quantités élevées d'eau retenues par ces sols ne laissent qu'une part souvent assez modeste au matériel exclusivement minéral ; en effet, dans la fraction inférieure à 2 mm, il représente en moyenne pour les sols de l'axe I, 50 p. 100 du total dans l'horizon A_0 (0-15 cm) et 80 p. 100 dans la zone 20-40 cm. Mais, pour ceux étudiés suivant l'axe II, ces fractions deviennent respectivement 33 p. 100 et 65 p. 100.

En conclusion, ces sols sont caractérisés par une très haute teneur en matériel

organique de peu d'intérêt pour les agriculteurs, parce que difficilement exploitable, alors que le matériel minéral est réduit dans la zone supérieure. Cet handicap pour la culture est encore accentué par les caractères d'hydromorphie marquée liée à la présence d'une nappe phréatique permanente déterminant chaque année une submersion de la région durant une période plus ou moins longue. Il en résulte des conditions qui ne sont guère favorables à une agriculture rentable.

P Morgan-Barbier.

Les valeurs exprimées en p.p.m. sont variables d'un échantillon à l'autre, mais elles traduisent une pauvreté assez accentuée en cet élément.

K Morgan-Barbier.

Les chiffres indiquent également des variations accusées d'un échantillon à l'autre puisque l'on passe de 11 à 60 p.p.m. Mais de façon générale, la pauvreté en cet élément est manifeste.

2. — Zone aval avec sols uniquement tourbeux (profils 10 a 21 inclus)

Les examens analytiques, plus restreints encore que dans la zone amont, car il n'a pas été possible d'effectuer ici d'analyses granulométriques, font ressortir parfaitement les profondes différenciations morphologiques et pédologiques de cette zone aux sols tourbeux avec celle des sols hydromorphes.

Partout, l'on note la part considérable revenant au matériel exclusivement végétal recueilli sur le tamis de 2 mm, plus élevée de façon générale que dans la zone amont. Elle représente en effet de 6 p. 100 (profil 19) jusqu'à 43 p. 100 du total du sol pour le profil 10 avec pour valeur moyenne : 22 p. 100 contre 14 p. 100 dans le cas des sols hydromorphes.

pH.

Les différences sont très tranchées avec la zone amont. Le pH de l'horizon A_0 du profil 14, situé à peu près à la limite des deux zones, s'abaisse à 5,7, et continue à décroître au fur et à mesure que l'on avance au cœur de la tourbière, en franchissant l'axe III dans sa partie ouest (pH = 4,1 pour le profil 12, 4,3 pour le profil 13), et aussi lorsqu'on atteint l'axe IV dans la parcelle Monterniert-Lechère au niveau des profils 18 et 19 (pH 4,3 et 4,1). Cette zone correspond d'une part à la partie la plus profonde de la « subsidence » tourbeuse, où les influences de la boue calcaire ne se manifestent plus sur la réaction des horizons supérieurs, et d'autre part à celle où la végétation est très nettement acidiphile avec ces buttes à Ericacées et *Molinia caerulea*, si caractéristiques. En bordure de la fosse tourbeuse dans la parcelle « Les Léchères » (Profils 10 — 16 et 17) malgré une végétation très mauvaise où l'on relève la plupart des espèces botaniques présentes à Monterniert-Léchère, en dehors des Ericacées, on constate un relèvement du pH vers des niveaux comparables à ceux des sols hydromorphes (5 à 6,3) et cette tendance s'accentue encore à la limite nord de la région prospectée vers Corlier, où se termine le marais. Il faut envisager semble-t-il la proximité relative du substrat calcaire pour rendre compte de ces résultats.

En profondeur, le pH marque également des variations plus ou moins discontinues en fonction de la nature des dépôts tourbeux succesifs, et aussi de leur état de décomposition. De façon générale, les pH les plus acides se rencontrent encore au sein de la fosse tourbeuse de Monterniert-Léchère (Profil 18 et 19) : 4,6 et 4,8 dans

les zones 60-90 cm et 70-100 cm et parfois aussi dans la partie supérieure de la tourbe, très noire et à odeur putride où la décomposition est plus avancée que dans les zones profondes. Le fait se vérifie parfaitement pour le profil 13 où le pH de 4,5 dans la zone 25-50 cm s'élève à 5,5 dans l'horizon 65-85 cm, et pour le profil 16, où il passe de 5,4 dans la zone 20-40 cm à 5,9 dans la zone 60-90 cm. Dans les situations où la tourbe apparaît homogène dans son ensemble, comme dans le profil 14, il ne varie pratiquement pas.

Il ne faut pas oublier non plus de noter dans le profil 10 la valeur élevée = 7,9 que prend le pH dans la zone (30-40 cm) et qui correspond à une tourbe calcique, la seule qui ait été rencontrée dans toute l'étendue du Marais.

Ainsi se trouve-t-on en présence, en ce qui concerne le pH, de données pouvant sembler hétérogènes d'un point à un autre, mais qui sont déterminées localement par la diversité des formations tourbeuses, la variabilité de leur état de dégradation et l'extrême complexité structurale de ce marais d'Aranc.

Azote organique.

Tous les sols de la zone aval contiennent, comme il faut s'y attendre, une énorme réserve de matière organique. Mis à part le profil 14, où le taux d'azote est de 14,6 p. 1 000, ce qui justifie sa dénomination « de profil de transition » entre les deux parties du marais, l'ensemble du sol recèle de 19 à 23 p. 1 000 d'azote organique dans les horizons A_0. La constance de ces données est assez remarquable dans les profils étudiés, aussi bien en surface qu'en profondeur où les taux se maintiennent à des valeurs sensiblement équivalentes. Ce résultat assure une certaine unité à cette région, par ailleurs si diversifiée dans ses détails.

Fraction exclusivement minérale contenue dans les profils.

Ici encore les différences sont marquées avec la zone amont. Les teneurs plus importantes de matières organiques et d'eau contenues dans ces sols limitent encore davantage la fraction revenant à la partie minérale. Dans les horizons A_0, elle ne représente que 8 à 35,0 p. 100 de la terre fine avec une valeur moyenne de 24,3 p. 100 pour 11 sols et elle s'abaisse à nouveau en profondeur pour tomber à 14,6 p. 100 de moyenne enregistrée entre 50 et 100 cm. Il est bien évident qu'il est pratiquement impossible de tirer parti d'un tel substrat.

P Morgan-Barbier.

7 sols seulement ont été examinés ; tous sont carencés en P (1 p.p.m.).

K Morgan-Barbier.

Carence également en cet élément, mis à part le profil 13 qui contient 82 p.p.m.

VIII. — CONCLUSIONS ET POSSIBILITÉS DE MISE EN VALEUR DU MARAIS D'ARANC

L'étude qui précède a mis en relief les différences de nature, de composition et de potentialité des deux parties du marais. La mise en valeur sera envisagée dans cette optique, mais certains aménagements fonciers doivent nécessairement couvrir l'ensemble du marais.

1°) *Assainissement préalable à la mise en valeur*

L'élimination de l'excès d'eau est indispensable à tout travail. de mise en valeur du marais. Quelle que soit la surface à aménager ultérieurement, l'assainissement doit concerner l'ensemble du marais. Ce drainage sera réalisé par des fossés débouchant dans la Jarine, émissaire naturel tout indiqué pour la colature des eaux. Il pourra être complété par des drains perpendiculaires aux fossés.

a) *Niveau du plan d'eau.*

Une notion très importante doit être respectée, à savoir la nécessité d'un plan d'eau assez superficiel. La tourbe, après déshydratation, diminue fortement de volume et se comporte comme un matériau hydrophobe, c'est-à-dire pratiquement comme un sable. Il est donc indispensable que le plan d'eau soit situé à une profondeur accessible par les racines. Les auteurs Hollandais qui ont particulièrement étudié ces questions estiment que le plan d'eau devrait être maintenu à 70 cm. C'est également l'opinion de HÉNIN et *al* (1960). COLLIER et *al* (1949 à 1957) ont trouvé pour les terres noires de Limagne, différentes des tourbes, mais très riches en matière organique une profondeur optimum de 1,20 m à 1,90 m. Par contre, dans les travaux de mise en valeur du marais Vernier auxquels HÉDIN et LEFEBVRE on tparticipé, le plan d'eau était parfois maintenu à 30-40 cm en profondeur pour une bonne alimentation de la prairie. Il semble qu'un plan d'eau voisin de 60 cm, maintenu constant, serait particulièrement souhaitable dans le cas du marais d'Aranc.

b) *Réseau de drainage.*

Les fossés collecteurs seront aménagés avec la profondeur et la pente nécessaires pour l'évacuation de l'eau excédentaire et le maintien d'une nappe à 60 cm. Leur écartement sera étudié en fonction de la dimension des parcelles à créer dans cet ensemble en voie de remembrement.

Pour obtenir un bon assainissement, les fossés seront insuffisants et il conviendra de leur adjoindre des drains qui débouchent perpendiculairement à eux, au-dessus du niveau de l'eau.

Certains auteurs préconisent un réseau de drains dont l'origine se situerait en dessous du niveau du fossé et qui servirait ainsi à la fois à l'irrigation et au drainage. Ce système, théoriquement idéal, est difficile à faire fonctionner à l'optimum dans les deux sens et ne semble pas souhaitable car il maintient dans le sol les eaux de drainage qui sont particulièrement réductrices et défavorables à la végétation. Compte tenu de ces considérations, il est préférable de faire déboucher les drains au-dessus du niveau de l'eau dans les fossés.

2°) *Mise en valeur du marais assaini*

Deux étapes seront envisagées, l'une de réalisation pratique immédiate, celle de la mise en valeur de la partie sud du marais, l'autre beaucoup plus aléatoire, concernant la tourbière de la partie nord.

a) *Aménagement de la zone sud.*

Cette partie qui concerne des sols appelés dans le texte « humifères à gley » par opposition aux tourbes présente des potentialités certaines. Il existe ici un support minéral qui fait défaut dans la zone tourbeuse.

Il faut toutefois tenir compte du fait que, si le sol est profond au niveau de l'axe I, son épaisseur diminue au fur et à mesure que l'on se rapproche de la limite des deux zones, la couche tourbeuse affleurant de plus en plus près de la surface. Ainsi, au voisinage de l'axe II, et à fortiori au-delà, on peut considérer que l'on retrouve en pratique le contexte agronomique fort défectueux de la zone aval.

L'aménagement de cette partie sud comprise entre le ruisseau de la Jarine et les abords de l'axe I se fera par la succession des travaux suivants : découpage et pulvérisation de la couche superficielle par des labours croisés, suivis de nombreuses façons superficielles. Le sol final sera meuble, fin, aéré, mais très riche en matière organique. Un chaulage sur la base de 3 à 4 tonnes de calcaire broyé à l'hectare favorisera la minéralisation de cette matière organique et relèvera le pH. Une culture pionnière d'une céréale telle que l'avoine, et un semis ultérieur de Ray-Grass d'Italie retourné après deux ans, permettront de réinstaller par la suite une prairie de plus longue durée.

Compte tenu de la pauvreté des sols en éléments fertilisants, une forte fumure de fond sera appliquée.

b) *Aménagement de la zone nord.*

L'aménagement de cette partie est beaucoup plus aléatoire en raison de sa constitution essentiellement tourbeuse. Elle n'est toutefois pas impossible et l'exemple de la mise en valeur du Marais Vernier étudié par HEDIN et LEFEBVRE (1954) en est une illustration.

Mais les moyens mécaniques nécessaires à une préparation du sol suffisante pour permettre la culture, puis l'implantation et l'exploitation de prairies seraient tels que, compte tenu de la supercifie relativement réduite de la zone tourbeuse, il faudrait vraiment un besoin impérieux en fourrages pour justifier cette mise en valeur.

En résumé, après colature des eaux de drainage, la partie Sud du Marais pourra être aménagée sans difficulté majeure ; par contre, la zone tourbeuse sera laissée inexploitée pour l'instant tant que des impératifs suffisants de production ne se font pas sentir.

Reçu pour publication en juillet 1963.

SUMMARY

A STUDY OF THE HYDROMORPHIC SOILS AND PEATS OF THE ARANC MARSH (AIN)

The Aranc marsh, situated about 50 km south-east of Bourg in the Ain department, occupies an area of 32 hectares. The study of soils and vegetation divides the area into two distinct regions of almost identical extent : peats in the northern zone, of greater depth to the west than to the east and carrying a poor vegetation, and hydromorphic soils in the southern zone, possessing variable

cultural potentialities. The region carries at the present time very mediocre grassland which are annually flooded at regular intervals and may be grassed after the waters have receded.

The reclamation of the marsh is difficult. requiring very expensive material. Improvements could be carried out in stage, beginning with the hydromorphic soils of better properties in the southern zone. Lowering of the watertable, preparation of ditches, removal of the organic layer and liming should be accomplished, and the results will show whether these techniques could generally be applied.

ZUSAMMENFASSUNG

ZUM STUDIUM DER HYDROMORPHEN BÖDEN UND DES TORFES IM MOOR VON ARANC (DÉPARTEMENT AIN.)

Das Moor von Aranc, ugf 50 km südöstlich von Bourg im Département Ain, erstreckt sich über eine Fläche von 32 Ha. Struktur-, boden-und vegetationskundliche Studien ergeben mit Leichtigkeit zwei ganz bestimmte Gegenden von nahezu gleicher Fläche : im Norden ein Torfmoor, etwas tiefer im Westen denn im Osten, auf dem sich eine völlig wertlose Vegetation entwickelt ; im Süden eine Zone mit hydromorphen Böden, deren Kulturpotenzen sehr unterschiedlich sind. Zur Zeit sind es nur sehr mittelmässige Wiesen, die regelmässig jedes Jahr überflutet werden, und die solbald als möglich beweidet werden.

Die Melioration des Moors lässt sich eher schwierig an ; sie benötigt das Inswerksetzen grosser Mittel, namentlich in Maschinen. Ein etappenweises Vorgehen scheint logisch, beginnend mit den hydromorphen Böden am Südrande des am wenigst bevorzugten Gebietes. Die anzuwendenden. Techniken sehen Grabenziehen, Herabsetzen des Wasserspiegels, Aufreissen der organischen Decke mit Kalken vor. Die alsdann erhaltenen Resultate werden zeigen, ob sich eine Verallgemeinerung lohnt.

РЕЗЮМЕ

Изучение гидроморфных почь и торфов Аранкского болота (Департамент Эн).

Ж. ДЭЖУ (Дижон).

Аранкское болото, расположенное в пятидесяти километрах на Юго-Восток от города Бург в департаменте Эн, занимает площадь в 32 гектара. Изучение его структуры, педологии и растительного покрова позволяет легко разделить его на два района более или менее одинаковой величины : северная часть, состоящая из торфяников, более глубоких на Западе чем на Востоке, с растительностью не представляющей большого интереса, и южная часть, занятая гидроморфными почвами с весьма разными потенциалами урожайности. В настоящее время почвы эти покрыты очень посредственными заливными лугами служащими пастбищем, когда к ним возможен доступ.

Улучшение этих почв представляет довольно трудную задачу для разрешения которой необходимо применить крупные силы, в частности в смысле материала. Мелиорация по этапам кажется автору наиболее рациональной, начиная от зоны гидроморфных почь расположенных на Юге от периметра составляющего наименее неблагоприятный почвенный район. Понижение уровня вод, прорытие канав, раздробление органического покрова и известкование представляют из себя технические приемы рекомендуемые автором. Полученные результаты дадут возможность судить о возможном их обобщении.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAZE, 1953. Catalogue des plantes vasculaires de la Région de Besse et des monts Dore. *Publ. Lab. Bot. Fac. Sci. Clermont-Ferrand.*

COLLIER D., 1949. Contribution à l'étude des terres noires de Limagne d'Auvergne. Constitution et génèse. *Thèse Paris, Dunod.*

COLLIER D., GACHON L., 1954. De l'influence de différentes conditions de sous-sol sur la végétation et le rendement d'un blé d'hiver en terres noires de Limagne. *C. R. Acad. Agric.*, 134-138.

COLLIER D., GACHON L., 1955. Influence de diverses conditions de sous-sol de terres noires de Limagne sur l'alimentation minérale, la composition et le rendement d'une orge d'hiver en 1954. *C. R. Acad. Agric.*, 263-268.

COLLIER D., GACHON L., ROBELIN M., 1956. Influence de différentes conditions de sous-sol de terres noires de Limagne sur l'alimentation minérale, le rendement et la composition de la betterave sucrière en 1955. Essais d'arrosage. *C. R. Acad. Agric.* 512-519.

COLLIER D., 1957. Agronomie, Écologie et Pédologie. *Bull. AFES*, 86, 800-807.

COLLIER D., GACHON L., ROBELIN M., 1957. Cinquième année d'expérience en cases de végétation de la Station d'Agronomie du Massif-Central. Essais sur orge de printemps. *C. R. Acad. Agric.*, 664-670.

HEDIN L., LEFEBVRE J.-M., 1954. Investigation on the formation of grassland in the Vernier Bog. *Internat. Peat Symposium Section F2*, Dublin.

HENIN S., FEODOROFF, et coll., 1960. Le profil cultural. Principes de physique du sol. *Soc. Éd. Ing. Agric.*, Paris.

Ann. agron., 1964, **15** (1), 59-68.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU QUATERNAIRE RÉCENT DE LA GRANDE LIMAGNE MARNO-CALCAIRE : MORPHOGENÈSE ET PÉDOGENÈSE

L. GACHON

Station d'Agronomie,
Centre de Recherches agronomiques du Massif Central, Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme)

Note de la Rédaction.

Cet article reproduit les conclusions de la thèse de Doctorat d'État soutenue par l'Auteur en juin 1963 à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand. (1)

Les observations et les analyses que nous avons effectuées sur les formations superficielles de la Limagne apportent un faisceau de faits relativement cohérents et suffisamment convergents pour permettre de tracer l'histoire de cette région depuis la phase de creusement responsable de la formation des « marais ».

En raison de la relative homogénéité pétrographique du périmètre de notre étude, l'évolution morphologique et pédologique est placée sous la dépendance essentielle des conditions climatiques, tout au moins jusqu'au moment où l'Homme, devenu agriculteur, a puissamment modifié le jeu des processus naturels. En conséquence, notre synthèse chronologique est établie en fonction des variations climatiques telles qu'elles nous apparaissent à travers les faits recueillis en Limagne.

Enfin, nous avons adopté les conclusions de M. DERRUAU (1949 *b*) qui situe au Wurm humide le creusement des « marais ». La glaciation wurmienne — lato sensu — représente donc l'origine chronologique de la période couverte par notre étude.

1°) LA FORMATION DU CÔNE DE L'ARTIÈRES

Pourtant, nous avons dû remonter le cours des temps au-delà de cette dernière limite puisque l'étude du cône de l'Artières, considéré généralement comme d'âge magdalénien, nous a conduit à admettre que sa formation est antérieure au creusement du marais de Sarlième qui le borde au sud.

(1) Cette thèse a fait l'objet d'un numéro hors-série des Annales agronomiques (Ann. agron, 1963, Vol. 14, n° h-s. 1, 191 p.)

Cette déduction résulte de faits topographiques : nature du contact entre le cône et les terrains encaissants ; cotes relatives du sommet et de la base des alluvions de l'Artières par rapport au plancher de la dépression de Sarlève au sud et du lit de l'Artières au nord.

La succession stratigraphique des différentes couches du cône traduit pétrographiquement les variations climatiques d'un épisode interglaciaire — sables grossiers feldspathiques — sables fins — limons argilo-calcaires — sables volcaniques cimentés et enfin conglomérat grossier granito-volcanique. La prédominance des pollens de Chêne dans les assises limoneuses confirme que leur mise en place s'est produite au cours d'une phase climatique relativement tempérée.

2°) La période wurmienne froide et humide

Comme l'a fait remarquer M. Derruau (1949 *b*), le creusement des « marais » limagnais, où la pente longitudinale des talwegs s'abaisse jusqu'à moins de 1 p. 1 000 [1], ne peut « se concevoir que dans l'hypothèse d'un climat différent du nôtre, d'un climat plus humide, et chargeant moins les cours d'eau » (p. 164). Il serait donc contemporain d'une phase d'englaciation correspondant au Wurm humide. Le niveau de base est alors constitué par le sommet de la Basse Terrasse de l'Allier (a^{1d}).

Alors que les basses températures limitaient le développement de la couverture végétale, l'abondance des précipitations a nourri de nombreux talwegs peu chargés qui ont alors creusé leurs lits jusqu'à de très faibles pentes pour rétablir l'équilibre entre leur charge et leur débit. De cette époque date également l'incision des versants par d'innombrables vallons secondaires, aujourd'hui inactifs et distribués en fonction des inégalités structurales.

Ainsi, au Wurm humide, le ruissellement paraît avoir été suffisamment puissant en Limagne pour déblayer la majeure partie des produits de la désagrégation du socle géologique. Cependant, dans les parties les plus plates, la présence de fractions granulométriques grossières observées soit dans les limons, soit dans les sols, conduit à admettre qu'il s'agit là de fragments résiduels non évacués par le ruissellement. Tel est le cas des galets rencontrés assez fréquemment à la base des limons ; c'est aussi le cas des sables qui amendent parfois les limons ou même les sols sur les interfluves limagnais.

3°) La période froide et sèche du tardiglaciaire

L'ensemble des données fournies par la Préhistoire, la Paléontologie et la Palynologie convergent pour caractériser l'assèchement du climat à la fin de la période wurmienne. Les corrélations établies par les méthodes de chronologie absolue de la Géochimie (radiocarbone et radiooxygène) montrent que cette phase de sécheresse est contemporaine des plus basses températures marines connues soit en Méditerranée, soit dans l'Atlantique Nord (C. Emiliani, 1955).

[1] Une prospection géophysique effectuée en 1962 entre Montferrand et Gerzat, confirme la très faible pente du plancher stampien dans l'axe du tracé de la Tiretaine : environ 1 p. 1 000 (documents, Services départementaux du Génie rural).

Cette période correspond au plus faible développement de la couverture végétale représentée dans les plaines françaises par la steppe froide, parcourue principalement par le Renne, l'Antilope saïga et le Bison.

Que s'est-il donc passé en Limagne à cette époque ?

En réduisant l'écoulement, l'assèchement climatique a diminué la compétence des cours d'eau qui sont devenus sous-adaptés à leur profil. Le ruissellement concentré a alors abandonné à la cryergie le rôle morphogénique essentiel.

Dans les parties plates, l'action du froid a provoqué les remaniements sur place — involutions, festons, guirlandes, fentes en coin — observés en Limagne dans les assises stampiennes fragmentées en plaquettes (marais de Saint-André-le-Coq, ensellement de Chavaroux, carrière de Joze) et à la partie supérieure des alluvions (cône de l'Artières, terrasse de Sarlève.)

Sur les pentes, les alternances du gel et du dégel ont fourni d'abondants matériaux meubles en raison de la friabilité générale des marno-calcaires dont la nature argileuse a enfin facilité la descente par le jeu combiné de la solifluxion et du ruissellement diffus.

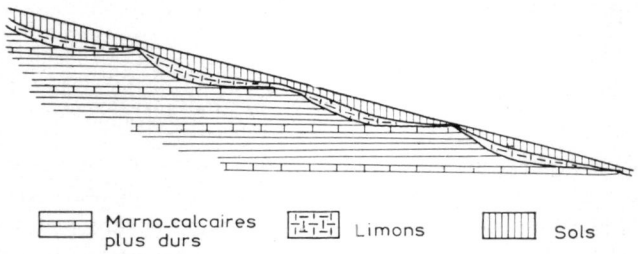


FIG. 1. — *Distribution des limons et des sols le long d'une pente faible*

A la fin de la dernière période glaciaire, la Limagne a donc été recouverte par un manteau de limons argilo-calcaires dont l'épaisseur en chaque point est la résultante des apports par colluvionnement et des départs par érosion, et dépend ainsi essentiellement de la situation topographique. Les fossés d'assainissement tracés suivant la ligne de plus grande pente vers le bord oriental du marais de Saint-André-le-Coq nous ont fourni des exemples révélateurs de la distribution des limons sur les pentes. L'érosion du Wurm humide a dégagé un profil de versant en marches d'escalier, défini en fonction de la dureté des diverses assises stampiennes venant à affleurement (fig. 1). Ultérieurement, ce relief a été presque entièrement régularisé par le manteau des limons tardiglaciaires avant de l'être complètement par le colluvionnement des sols. Cette régularisation s'est effectuée principalement à partir des roches affleurant dans les parties supérieures et moyennes des versants tandis qu'à la base les roches du socle se sont trouvées enfouies au contraire ; ces observations confirment donc une remarque formulée par J. BLACHE (1942) à propos de l'érosion pluviale.

L'accumulation colluviale a atteint la puissance maximum au pied des versants et dans l'axe des talwegs secondaires devenus inactifs. Elle est responsable de l'obturation de l'exutoire du marais de Sarlève qui est devenu un lac à partir de

cette époque. Le relief limagnais s'est par conséquent régularisé et s'est adouci à la suite de ce colmatage des zones de piémont.

Par contre, au centre de la plaine, à l'écart des buttes, les limons sont minces et doivent leur présence plus à des remaniements sur place qu'à des transports colluviaux. Le contact limons/marno-calcaires y est très progressif.

Enfin, sur les versants suffisamment raides, l'intensité de l'érosion a dépassé celle du colluvionnement. Les marno-calcaires n'y sont donc pas recouverts de limons.

En définitive, ce schéma génétique des limons, issus des marno-calcaires par le jeu essentiel des facteurs physiques, explique la similitude de leurs constitutions chimiques. Des éléments étrangers, de nature volcanique ou alluviale se sont parfois incorporés aux limons au cours du transport et sont liés à la présence d'affleurements volcaniques ou de terrasses alluviales au sommet des versants qui ont nourri ces colluvions.

L'absence de symptômes susceptibles de traduire un début d'évolution pédologique atteste le rôle secondaire qu'a exercé la couverture végétale. L'analyse pollinique confirme cette opinion puisque nous n'avons pas pu distinguer avec certitude dans les limons d'autres pollens que ceux observés dans les marno-calcaires.

4°) Le réchauffement postglaciaire

Selon Broeker, Ewing et Eezen (1960), le réchauffement du climat qui termine le Tardiglaciaire a été rapide puisque la température de l'Océan Atlantique s'est relevée de 6 à 8°C en moins de 2 000 ans. Il s'est prolongé ensuite lentement pendant tout le début du Postglaciaire. Dans le même temps, l'humidité a également augmenté.

Mais, en Auvergne, on ne possède que peu d'indications sur les oscillations thermiques successives qui ont pu se produire à la fin du Tardiglaciaire. En particulier, en Limagne, nous n'avons pas trouvé d'indices paléobotaniques nous permettant de caractériser le réchauffement temporaire de la période d'Alléröd, pourtant décelé dans les monts d'Auvergne par G. Lang et W. Trautmann (1961).

De toute manière, les conséquences morphologiques et pédologiques de l'amélioration du climat se sont manifestées évidemment à retardement et en tamponnant les pulsations thermiques ou pluviométriques. A ce propos, la coupure qui apparaît la plus importante dans les dépôts superficiels de Limagne est le passage des limons aux vases ou aux sables sus-jacents observés dans les sédiments lacustres de Sarliève et de Marmillat. Ce changement dans la nature des sédiments est progressif. Il indique l'influence croissante exercée par la couverture végétale, principal agent des processus pédogénétiques. Or, l'analyse pollinique des sédiments lacustres de Sarliève et de Marmillat montre que le passage des limons aux vases correspond à la phase IV de Firbas c'est-à-dire au début du Postglaciaire dont l'origine est conventionnellement fixée à la division en deux lobes du glacier scandinave, il y a un peu plus de 10 000 ans. Donc, les limons formés au cours de la période froide, glaciaire et tardiglaciaire, ont alimenté le colluvionnement jusqu'aux premiers temps postglaciaires.

D'autre part, le long des talwegs, le remblaiement comprend des limons puis

des sables d'abord feldspathiques avant de devenir essentiellement volcaniques ; des lits de limons sont souvent interstratifiés dans la partie basse des sables. L'alluvionnement a ainsi commencé par déposer alternativement des matériaux granito-volcaniques et des produits argilo-calcaires. Ce qui signifie que les premiers remblaiements alluviaux se sont produits alors que le colluvionnement des limons se poursuivait au pied des coteaux limagnais. La fin du Tardiglaciaire et le début du Postglaciaire, époques d'amélioration climatique, sont marqués en Limagne par la coexistence des transports colluviaux et des transports alluviaux.

Ces périodes correspondent en Auvergne aux dernières éruptions de la Chaîne des Puys puisque les coulées du puy de la Vache et du puy de Pariou qui figurent parmi les plus récentes datent respectivement de 7 650 ans et 8 580 ans (à 350 ans près) (H. PELLETIER et *al.*, 1958 et 1959). Le changement survenu dans la nature des alluvions déposées par les rivières limagnaises issues des Monts Dômes est certainement lié à l'abondance des projections qui ont brutalement recouvert alors la surface du sol aux abords des volcans. Les analyses chimiques que nous avons effectuées sur ces alluvions de nature volcanique attestent une relative homogénéité de constitution et les classent parmi les projections andésitiques, soit, selon Y. BENTOR (1954), parmi les projections les plus récentes émises par les volcans auvergnats.

Cette relation voit une confirmation dans la présence de sables volcaniques rassemblés en position haute par rapport aux lits majeurs des rivières limagnaises. Ces sables conservés en quelques sites privilégiés apportent le témoignage que la partie sud-ouest de la plaine limagnaise a reçu par voie aérienne des projections volcaniques directes. Ainsi s'explique la présence des larmes et des cheveux de verre découverts par P. DELAUNAY (1936) dans les sols de Limagne auxquels ils ont été incorporés au cours de l'évolution pédologique.

Parmi les dépôts superficiels, ces sables se placent à la partie supérieure des limons, immédiatement à la base des sols. Cette position stratigraphique est donc concordante avec les indications chronologiques précédemment énoncées.

5°) L'OPTIMUM CLIMATIQUE POSTGLACIAIRE

A partir de la phase V de FIRBAS, synchronisée à la période « boréale » de BLYTT-SERNANDER, les dépôts lacustres accusent la participation de plus en plus grande des matières organiques dans les sédiments. Dès lors, ils ont conservé des pollens qui permettent de suivre de près l'évolution paléobotanique de la Limagne. Il devient possible d'en déduire les phénomènes climatiques, morphologiques et pédologiques qui ont affecté le territoire limagnais depuis cette époque.

L'amélioration du climat s'est poursuivie dans le sens du réchauffement jusqu'à l'optimum thermique postglaciaire, fixé à — 4 000 ans par C. EMILIANI (1955), date du maximum des températures marines. Parallèlement, l'analyse pollinique montre le déclin relatif des pollens du Pin devant ceux des arbres thermophiles : Chêne, Orme, Tilleul et Frêne, également le recul des espèces prairiales face au développement rapide du Noisetier, espèce colonisatrice par excellence, à son tour dominé par le Chêne, l'Orme et le Tilleul d'implantation plus lente. Le Hêtre et le Sapin apparaissent à peu près en même temps que les Céréales au début de la phase VII de FIRBAS. L'optimum climatique est atteint alors que la Chênaie-mixte réalise une couverture forestière

quasi complète, sous l'aspect d'un peuplement clair qui laisse une faible place au Noisetier établi en strate inférieure ou localisé aux zones érodées, au Hêtre et au Sapin confinés aux expositions nord-ouest, enfin une part infime aux espèces herbacées. Ce développement maximum de la Chênaie-mixte correspond à la phase VII de FIRBAS, qui s'est terminée vers 2500 avant J.-C. L'optimum climatique se place donc à une période contemporaine du Néolithique.

Telle est, dans ses aspects fondamentaux, l'évolution de la couverture végétale de la Limagne au cours de la première partie du Postglaciaire. Mais elle s'est déroulée sur des rythmes différents en fonction de la situation géographique. Par exemple, nos résultats comparés de Sarliève et de Marmillat mettent en évidence le retard parfois très important mis par la forêt pour supplanter la steppe sur les versants exposés au nord.

Le développement généralisé de la forêt a eu des conséquences certaines sur la morphogenèse et sur la pédogenèse. Il a favorisé la dernière et, ainsi, il a modifié les processus de la première en réduisant le rôle du ruissellement diffus au profit du ruissellement concentré.

Dans les vallées, les rivières ont poursuivi l'adaptation de leur profil d'équilibre en continuant de déposer des alluvions sableuses de nature volcanique sur le tronçon amont de leurs parcours limagnais. Mais aussi, en poursuivant leur travail de creusement régressif à partir de leur confluence avec l'Allier. Sur les versants, quelques indications précises indiquent que les limons ont été parfois incisés par des rigoles de ruissellement au début de cette période d'élaboration des sols. Il n'empêche que, pris dans son ensemble, le début du Postglacaire qui couvre le « Boréal » et l'« Atlantique » de BLYTT-SERNANDER, correspond à une phase de stabilité relative des versants au cours de laquelle s'est développé un manteau pédologique à peu près continu formé à partir des limons, roche-mère essentielle, et représenté par des sols rendziniformes et par des sols bruns calcaires. Ces sols constituent des stades intermédiaires de l'évolution pédologique dont le climax devait être alors le sol brun forestier calcimorphe.

Enfin, à l'« Atlantique », l'agriculteur néolithique a fait une timide apparition en Limagne ; son œuvre de défrichement semble très localisée. Les plus anciennes colluvions terreuses pollinifères rencontrées sont contemporaines de la phase VII de FIRBAS et coïncident avec les premiers symptômes de l'activité agricole et pastorale de l'Homme. Nous sommes donc tenté de voir dans ces constatations une relation de cause à effet.

6°) LA PÉJORATION CLIMATIQUE DU « SUBBORÉAL »

Au cours de la période « Subboréale », le climat a subi un abaissement des températures moyennes et un accroissement des précipitations qui sont attestés par le développement relatif de la Hêtraie-Sapinière aux dépens de la Chênaie-mixte. Même en Limagne, les rapports des pollens entre ces deux groupes d'espèces nous autorisent à penser que le Hêtre et le Sapin étaient les mieux représentés en moyenne, étant admis que les différences d'exposition devaient conduire à l'existence de peuplements diversifiés dans leurs composants. La forêt climacique limagnaise devait être alors un mélange de Sapin et de Feuillus.

L'analyse pollinique ne révèle pas de modifications sensibles dans les proportions

relatives des pollens de Céréales et d'espèces prairiales, indicateurs de l'activité humaine qui semble donc être demeurée à peu près constante. Mais, c'est au cours de cette époque qu'ont débuté la plupart des transports qui ont affecté les sols limagnais alors que, le long des ruisseaux, l'accumulation des alluvions sableuses se termine.

Au « Subboréal », la Limagne a conservé encore la majeure partie de son manteau forestier, élément de stabilité morphologique. Par contre, la plus forte humidité du climat, et le développement du Sapin dont la litière est plus acide que celle des feuillus, ont probablement contribué à accélérer l'évolution pédologique. Il est possible que, dès ce moment, certains sols argileux de Limagne aient pu atteindre le stade de sols bruns forestiers.

7°) L'expansion explosive de l'agriculture à l'âge du fer

L'analyse pollinique décèle au sommet des niveaux pollinifères une véritable explosion des pollens des Céréales, des espèces prairiales et des espèces rudérales. A tel point que les pollens forestiers sont en nombre souvent bien inférieur à celui des plantes herbacées. Ce brusque changement dans les rapports polliniques est l'indice indiscutable de déforestations généralisées dans le territoire limagnais.

La découverte de niveaux archéologiques gallo-romains qui ont conservé quelques pollens, prouve que la déforestation s'est effectuée avant cette époque. Par référence aux données fournies par G. Lemée sur l'Auvergne, nous pensons que l'essor de l'agriculture limagnaise est contemporaine de l'âge du Fer, et se place donc au premier millénaire avant l'ère chrétienne.

L'enfouissement des couches gallo-romaines dans le tiers inférieur des sols, la présence de niveaux organiques enterrés, l'inversion des profils marqués par l'augmentation des carbonates et la réduction des colloïdes argileux de la base à la surface des sols, sont autant d'éléments qui marquent la reprise accélérée du colluvionnement dans les zones de piémont, et par conséquent de l'érosion des sols sur les coteaux. D'où la toposéquence pédologique que nous avons établie : sols squelettiques des pentes fortes — rendzines et sols bruns calcaires des pentes douces, sols colluviaux à profil inversé des piémonts — sols bruns peu ou pas calcaires de la plaine.

Nous avons apporté également la preuve des érosions éoliennes qui affectent, à la sortie de l'hiver, les parcelles labourées et qui ont transporté des sols de la plaine jusque sur les terrasses anciennes en position haute.

En supprimant la forêt, en la remplaçant par le champ labouré, l'Homme a profondément modifié l'équilibre pédo-climatique au bénéfice de l'érosion, provoquant un second cycle de remblaiements colluviaux effectués principalement aux dépens des sols de versants. Il a ainsi détruit l'homogénéité relative du manteau pédologique qu'avait pu réaliser la couverture forestière. L'Homme doit donc être considéré comme l'agent principalement responsable de l'érosion qui affecte depuis plus de 2 000 ans les versants et même la plaine de la Limagne.

8°) La situation actuelle

Avec le recul des surfaces cultivées depuis le début de ce siècle, particulièrement à la suite du déclin du vignoble limagnais localisé sur les coteaux, l'érosion des versants est actuellement affaiblie. Par contre, dans la plaine, la raréfaction des rideaux

d'arbres consécutive en partie au remembrement des propriétés en parcelles de grande étendue, est au contraire un élément qui favorise l'érosion éolienne.

Parce que les actions d'érosion et de colluvionnement ont provoqué des différences importantes dans l'épaisseur des matériaux meubles de surface — limons et sols — elles sont les principales responsables de l'inégale valeur agricole des terroirs limagnais.

SUMMARY

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE RECENT QUATERNARY CALCAREOUS-MARL OF THE GRANDE LIMAGNE : MORPHOGENESIS AND PEDOGENESIS

This text is the summary of a thesis published in a special issue of «Annales agronomiques» (Ann. agron, 1963, Vol. 14, nº hors-série I, 191 p.)

The history of events, during the recent Quaternary, which affected the calcareous-marl formations on the surface in the Grande Limagne are reviewed. An attempt is made at analysing and following in time the variations in the equilibrium which govern morphological and pedological processes.

A) Processes of morphological and pedological evolution are assessed by means of some essential determinations such as mechanical analysis, calcimetry, degree of saturation of the colloidal complex, fractionation of organic matter and amount of free iron.

These determinations were made on all the surface formations of the region studies, showing the relationships between one and the other.

1º) Calcareous marls of the Stampian supplied an abundant cover of calcareous clay-loams resulting from the action of ice. They are colluvial deposits of the Piemont or covers which moulded the forms of the Wurmian topography.

2º) Along the thalwegs there occured depositions of sandy alluvia, first of quartzitic and feldspar characteristics and later of volcanic nature.

3º) The different calcimorphic soils of the Limagne constitute a toposequence unit.

B) The study of different horizons of the profile also reveals the existence of the following complementary processes.

1º) Aeolian deflation is responsible for the transport of clay soils of the plains to elevated levels of alluvia exposed to the dominant winds.

2º) The last volcanic eruptions of the chaîne des Puys covered the south-western part of the Grande Limagne with volcanic-ash material.

C) In the second part of the paper, chronological investivations, based mainly on the results of pollen analysis, are discussed and two determinations (radiocarbon) of absolute age are made.

The paleobotanic evolution in the Limagne is first established. Then a synthesis is made of the events of the recent Quaternary by comparing stratigraphic and chemical characteristics with palynologic and archeological data. The fundamental importance of the action of man, especially since the Iron Age, on evolution is stressed, and the resulting agronomical consequences are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

BEITRAG ZUM STUDIUM DES JÜNGSTEN QUATERNÄRS DER MERGEL-KALKIGEN GROSSEN LIMAGNE (MORPHOGENESE UND PEDOGENESE)

(Dieser Text ist die Übersicht einer Dissertation in einem Vonderheft der « Annales agronomiques » herausgegeben)

Der Verfasser zeichnet die Geschichte der Geschehnisse die im jügsten Quaternär die Oberfläche der grossen mergel-kalkigen Limagne beeinflussten. (Sedimentbecken des französischen Zentralgebirges.) Er versucht zeitlich und räumlich die Gleichgewichtsveränderungen, die die morphologischen und pedologischen Prozesse regeln, zu analysieren und zu verfolgen.

A) Die morphologischen und pedologischen Evolutionserscheinungen werden durch einige Hauptbestimmungen bewertet : Korngrössenfeinheit, Kalzimetrie, Sattigungsgrad des Kolloidkomplexes, Fraktionierung der organischen Masse, freies Eisen. Diese Messungen werden auf allen Oberflächenbildungen der betreffenden Gegend ausgeführt. Sie gestatten die Beziehungen herauszustellen, die sie gegenseitg binden.

1°) Die stampischen Kalkmergel gaben einen reichhaltigen Mantel mit Tonkalk-Lehmen, die aus den Frostwirkungen entstehen. Es sind dies kolluviale Ablagerungen am Fusse oder auf dem Hang, die das Würm-Relief verdickten.

2°) Den Tälern entlang lagerten sich sandige, zuerst quartzige und feldspathige, alsdann vulkanische Alluvialsedimente ab.

3°) Die verschiedenen kalzimorphischen Böden der Limagne sind in einer Toposequenz verbunden.

B) Durch das Studium der stratigraphisch besonderen Profile kann die Gegenwart komplementarer Erscheinungen ins Licht gestellt werden :

1°) Die eolische Abwehung ist für den Transport der lehmigen Böden der Ebene auf die erhöhten unter den Hauptwinden liegenden Alluvialschichten verantwortlich.

2°) Direktes Absinken des aschigen Auswurfs bedeckte das Gebiet süd-westlich der grossen Limagne bei den letzten Vulkanausbrüchen der Puys-Gebirgskette.

C) Der zweite Teil der Arbeit ist den chronologischen Forschungen die sich hauptsächlich auf die Resultate der pollinischen Untersuchungen stützen, durch zwei absolute Altersbestimmungen geeicht, (Radiocarbon) gewidmet.

Verfasser stellt vor allem die paleobotanische Entwicklung der Limagne fest. Dann macht er die Synthese der Geschehnisse aus dem jungsten Quaternär, indem er die stratigraphischen und chemischen Eigenschaften mit den palynologischen Ergebnissen und den archeologischen Angaben vergleicht.

Er unterstreicht die fundamentale Rolle des Menschen auf die Entwicklung, besonders seit der Eisenzeit. Daraus schliesst er dann die agronomischen Konsequenzen.

РЕЗЮМЕ

К изучению ближней четвертичной эпохи мергелево-известкового района Большой Лимани : морфогенез и почвообразование.

ГАШОН (Клермон-Ферран).

Автор напоминает историю событий затронувших в течении ближней четвертичной эпохи поверхностные формации мергелево-известкового района Большой Лимани (седиментационный бассейн Французского Центрального Массива). Он делает попытку проанализировать и проследить во времени и пространстве изменения равновесия управляющего морфологическими процессами и процессами почвообразования.

А. — Явления морфологической и педологической эволюции определяются при помощи насущных понятий : гранулометрии, кальциметрии, степени насыщенности коллоидального комплекса, степени раздробления органического вещества, свободного железа. Определения эти производятся во всех поверхностных формациях изучаемого района и благодаря этому выводятся отношения взаимно их связывающие :

1. Мергелевые известняки стампиена сформировали плотный щит над известковыми суглинками образовавшимися в результате действия льда. Речь идет о колювиальных осаждениях подножий или склонов заволокших рельефы вюрма.

2. Песчанные отложения кварцевого, польношпатного а затем и вулканического характеров осели вдоль тальвегов.

3. Различные карбонатные почвы Лимани можно поместить в одну и ту-же топографическую серию.

Б. — Изучение особенностей стратиграфических профилей позволяет также выделить следующие дополнительные явления :

1. Ветровая дефляция произвела перенесение глинистых почв равнины на аллювиальные верховодки подверженные прямому действию ветров.

2. При последних извержениях вулканической цепи Пюи прямое осаждение пепла покрыло территории юго-запада Большой Лимани.

В. — Вторая часть работы посвящена опытам хронологического порядка которые базируются главным образом на результатах анализа пыльцы сверенных двумя определениями абсолютного возраста (радиоактивная углекислота).

Автор старается прежде всего установить палео-ботаническую эволюцию Лимани. За этим следует синтез событий ближней четвертичной эпохи, где автор сопоставляет стратиграфические и химические характеристики с паленологическими данными и с археологическими указаниями, подчеркивая основную роль человека в эволюции, особенно начиная с железного века. И заканчивает — выедением изо всего этого общих агрономических последствий.

Ann. agron., 1964, **15** (1), 69-82.

NOTE ANALYTIQUE

INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ALCOOL SERVANT AUX LAVAGES SUR LA VALEUR DE LA CAPACITÉ D'ÉCHANGE DE CATIONS DES SOLS

Elisabeth LEFEBVRE-DROUET
avec la collaboration technique de G. LAVIELLE

Station d'Agronomie,
Centre de Recherches agronomiques du Centre-Est, Dijon (Côte-d'Or)

SOMMAIRE

La valeur de la capacité d'échange mesurée par saturation à l'acétate d'ammonium peut être modifiée par la nature de l'alcool servant à éliminer l'excès d'acétate. Différents types d'alcool ont été étudiés et la variation de la capacité d'échange en fonction de la viscosité de ces alcools a été suivie.

Comparativement au cation NH_4, le cation Na a été testé. Il ressort de cette étude que l'alcool éthylique semble donner les résultats les plus satisfaisants.

INTRODUCTION

La détermination de la capacité d'échange de cations et des bases échangeables a fait l'objet de nombreuses études, surtout à l'étranger. Diverses techniques sont employées. En 1961, P. LEFEBVRE, à la suite d'une longue recherche bibliographique, a dressé un tableau de toutes les méthodes utilisées pour la mesure de cette capacité d'échange. La méthode à l'acétate d'ammonium à pH 7, souvent citée en référence, est la plus employée bien que parfois très critiquée. Elle consiste en la saturation d'un échantillon de terre séchée à l'air et tamisée à 2 mm par une solution N neutre d'acétate de NH_4, l'excès d'acétate étant éliminé par lavage ; NH_4 adsorbé est, soit distillé en présence de magnésie ou soude, soit déplacé par un autre cation.

Pour l'élimination de l'excès d'acétate, il existe plusieurs variantes concernant la nature du liquide de lavage, la concentration, le pH.

SCHOLLENBERGER et DREIBELBIS (1930), MEHLICH (1945), PEECH (1945), PRATT (1954), BARROWS et DROSDOFF (1958) utilisent l'alcool éthylique à 95 %, GOLDEN (1942) l'alcool absolu, METSON (1958) l'alcool éthylique à 80 % avec 1 ml/L de $NH_4OH(N)$, SCHOLLENBERGER et SIMON (1945) ce même alcool neutralisé par NH_4OH ou l'alcool méthylique ainsi que CHAPMAN et KELLEY (1930-1939), BOWER et TRUOG (1940) l'alcool méthylique à 99 %, enfin BARSHAD (1951), AMAVIS (1959) l'eau, puis l'alcool.

En 1945, PEECH note quelques observations au sujet de la neutralisation et de la concentration de l'alcool éthylique à la suite desquelles il adopte l'alcool éthylique 95 % sans addition de NH_4OH.

Il signale également que l'emploi d'alcool isopropylique à 99 % donne des valeurs plus élevées de la capacité d'échange que l'alcool éthylique. Seuls, quelques essais préliminaires ont été effectués.

En 1962, ce même auteur et ses collaborateurs, à la suite de nouveaux essais, étudient l'influence de la nature de l'alcool de lavage sur la valeur de la capacité d'échange. Divers alcools sont utilisés (éthylique, méthylique, isopropylique) le dioxane et autres solvants organiques. Ils en déduisent que l'emploi d'alcools méthylique et éthylique donne des résultats inférieurs à ceux obtenus avec l'alcool isopropylique. Selon eux, cette différence serait probablement due à la perte de divers constituants organiques « ammoniés » solubles dans les deux premiers alcools et insolubles dans l'alcool isopropylique. Ils recommandent de substituer l'alcool isopropylique à l'alcool éthylique pour éliminer l'excès d'acétate de NH_4 dans la détermination de la capacité d'échange par la méthode à l'acétate de NH_4.

Ces observations nous paraissant susceptibles de modifier les bilans de cations échangeables que nous avions établis dans un travail antérieur (1963) sur les différents horizons d'un sol lessivé à pseudogley, nous avons voulu les vérifier par des mesures systématiques de capacité d'échange avec lavage aux alcools éthylique, méthylique et isopropylique sur divers types de sols de la région de Bourgogne.

Nous avons poursuivi ce travail par l'étude de la variation de la capacité d'échange en fonction de divers autres alcools, choisis par ordre de viscosité croissante.

Enfin, nous avons voulu vérifier si ces différences de valeur de capacité d'échange, selon l'alcool utilisé pour le lavage, se retrouvent avec l'emploi d'un autre cation que le cation NH_4.

MATÉRIEL UTILISÉ ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

a) *Matériel utilisé*

Les principaux types de sols représentatifs de la région de Bourgogne ont été examinés, sols avec ou sans humus, argileux, sableux, acides ou légèrement calcaires, profils lessivés. Ce sont :

— un profil de sol de type lessivé à pseudogley de la forêt de Cîteaux : profil Gerland-Chocelle,
— un profil de sol brun de type lessivé sur culture, prélevé dans la région de Citeaux : profil Cîteaux,

— un limon battant ou « aubue » de l'Auxois,
— un profil de prairie humifère de l'Auxois : « Marigny-le-Cahouet »,
— un profil de prairie humifère du Val de Saône : « Varennes-le-Grand »,
— un profil granitique humifère : « La Pierre-qui-Vire »,
— un sol sableux maraîcher humifère : « Auxonne VT 101 »,
— trois sous-sols sableux sans humus : « Auxonne VT 23, VT 33, La Bruyère VT 13 »,
— une rendzine grise : « Fontaine-les-Dijon ».

Les caractéristiques physiques et chimiques de tous ces profils c'est-à-dire taux d'argile, pH, matière organique, capacité d'échange, bases échangeables, sont résumées dans le tableau 1.

TABLEAU I

Caractéristiques physiques et chimiques des profils étudiés

Profil	Profondeur cm	Argile (%)	C (‰)	N (‰)	pH (H_2O)	C. E. (*me* % g)
Sol brun lessivé sous forêt Gerland-Chocelle.	0-8	12,5	14,6	0,9	4,8	7,45
	8-20	12,5	11,85	0,7	4,8	6,55
	20-35	14,5	5,9	0,4	5,1	7
	35-50	29,5	4,75	0,4	5,1	12,9
	50-70	52,5	4,75	0,4	5,2	22,4
	70-90	49,5	4,1	0,6	5,3	23,25
	90-112	45	3,5	0,25	5,2	18,1
Sol lessivé sur culture Cîteaux.	0-20	15	9,95	1	6,9	6,8
	25-45	16	4,45	0,5	6,7	5
	45-70	21,5	3,7	0,4	6,5	7,6
Sol brun de plaine Époisses	0-20	42	19,9	1,8	7,7	26,6
	20-40	47	15,5	1,6	7,9	27,3
Aubue Auxois.	0-5	15	14,9	1,2	6,4	8,6
	100-110	38,5	4,95	0,55	4,6	18,5
Sol de prairie Marigny-le-Cahouet.	0-8	65	66,9	6,6	6,3	41,9
	125-150	53	7,45	0,8	7	21,6
Sol de prairie Val de Saône Varennes-le-Grand.	0-5	51	55,9	5,1	7,2	31,5
	190-205	69,5	9,4	1,05	7,7	42,6
Sol granitique humifère Pierre-qui-Vire	0-10	13	51,5	3,71	4,9	14,4
	10-25	13	48,1	3,74	5,1	14,5
Sol sableux humifère Auxonne VT 101.	0-20	6,5	13,8	1,43	6,8	7,4
Sous-sol sableux sans humus : La bruyère VT 13	70-85	3,5	1	0,2	6	2,5
Auxonne VT 23	50-70	8	2,2	0,2	6,6	3,4
Auxonne VT 33	60-75	9	2,8	0,4	6,7	5,9
Rendzine : Fontaine-les-Dijon	0-15	41,5	23,1	2,22	calcaire CO_3Ca actif 140 ‰	21,95

b) *Techniques expérimentales*

1°) *Détermination de la capacité d'échange suivant la technique habituelle.*

10 g de terre sont percolés par 200 ml d'une solution normale neutre d'acétate de NH_4. L'excès d'acétate est éliminé par 4 lavages à l'alcool éthylique 96 p.100. NH_4 adsorbé est distillé en présence de magnésie et titré par de l'acide sulfurique N/10.

Les cations échangeables alcalins et alcalino-terreux sont dosés dans le filtrat :

K et Na par photométrie de flamme,
Ca et Mg par complexométrie.

2°) *Détermination de la capacité d'échange après avoir éliminé par quatre lavages l'excès d'acétate avec d'autres alcools que l'alcool éthylique.*

Les différents alcools utilisés sont les suivants :

alcool méthylique,
alcool propylique,
alcool isopropylique,
alcool butylique normal,
alcool isobutylique.

3°) *Détermination de la capacité d'échange en saturant la terre avec un autre cation que NH_4.*

Nous avons utilisé une solution N neutre d'acétate de sodium.

L'excès d'acétate a été éliminé avec les différents alcools déjà cités.

Na est déplacé d'une part par une solution N neutre d'acétate de Mg, Na étant dosé dans le percolat par photométrie de flamme, d'autre part, par une solution N neutre d'acétate de NH_4 ; Na déplacé est dosé dans le percolat par photométrie de flamme, l'excès d'acétate de NH_4 est éliminé soit par l'alcool éthylique, soit par les autres types d'alcool. NH_4 adsorbé est distillé et comparé avec Na déplacé.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

1°) *Étude des alcools éthylique, méthylique et isopropylique*

Le tableau 2 donne les valeurs de la capacité d'échange mesurée sur les différents types de sols déjà cités. Nous avons utilisé trois alcools différents pour les lavages :

alcool éthylique,
alcool méthylique,
alcool isopropylique.

L'examen de ce tableau montre que, quel que soit le type de sol étudié, il n'y a pas de différence dans la valeur de la capacité d'échange entre les alcools éthylique et méthylique employés en lavage. Par contre, il y a toujours une augmentation nette de la capacité d'échange quand le lavage est effectué avec l'alcool isopropylique, cette augmentation pouvant atteindre dans certains cas 50 p. 100 de la capacité d'échange mesurée après lavage à l'alcool éthylique.

a) *L'étude du profil Gerland* montre que le taux de matières organiques diminue le long du profil pour atteindre une valeur très faible dans les horizons profonds ; par contre le taux d'argile augmente avec la profondeur ; les différences de capacité

d'échange entre alcools éthylique et isopropylique varient de façon irrégulière le long du profil, cette différence estce pendant plus faible dans les horizons profonds.

TABLEAU 2

Influence de la nature de l'alcool sur la valeur de la capacité d'échange

Échantillons		C. E. lavage éthylique	C. E. méthylique	C. E. isopropylique	Différence en % de la C. E. (éthylique)
Sol lessivé sous forêt					
Gerland-Chocelle	0-8	7,45	7,3	10,1	35,5
	8-20	6,55	6,7	9	37,5
	20-35	7	7	10,2	45,5
	35-50	12,9	12,35	16,9	31
	50-70	22,4	22,1	27,25	21,5
	70-90	23,25	22,4	29,8	28,5
	90-112	18,1	18,85	22,6	25
Sol lessivé sur culture					
Cîteaux	0-20	6,8	6,7	9	32,5
	25-45	5	4,85	7,35	47
	45-70	7,6	7,8	11,35	49,5
Sol brun de plaine					
Époisses	0-20	26,6	26,6	32,15	21
	20-40	27,3	24,6	33	21
Aubue Auxois					
	0-5	8,6	8,2	11,5	34
	100-110	18,5	18,2	24	30
Sol de prairie					
Marigny-le-Cahouet	0-8	41,9	39,2	49,9	19
	125-150	21,6	20,8	26,4	22
Sol de prairie					
Val de Saône	0-5	31,5	33,2	41,9	33
Varennes-le-Grand	190-205	42,6	43,5	47,15	10,6
Sol granitique humifère					
Pierre-qui-Vire	0-10	14,4	13,4	19,2	33,5
	10-25	14,5	13,15	18,6	28
Sol sableux humifère					
Auxonne VT 101	0-20	7,4	6,8	8,85	20
Sous-sol sableux sans humus					
La Bruyère VT 13	70-80	2,5	2,4	3,55	40
Auxonne VT 23	50-70	3,4	3,35	4,6	35
Auxonne VT 33	60-75	5,9	6,05	7,5	27
Rendzine					
Fontaine-les-Dijon	0-15	21,95	20,6	28,4	29,5

b) *Profil Cîteaux.* — La différence entre les capacités d'échange, éthylique et isopropylique, augmente avec la profondeur ; or le taux de matières organiques diminue et la teneur en argile n'augmente que légèrement.

c) *Sol brun d'Époisses.* — La différence est la même dans les deux horizons étudiés, les autres caractéristiques sont également les mêmes.

d) « *Aubue de l'Auxois* ». — La différence est sensiblement la même pour les deux horizons bien que le taux d'argile soit supérieur dans l'horizon profond et le taux de matières organiques inférieur.

e) *Profil Marigny-le-Cahouet.* — Dans ce sol très humifère et argileux, la différence entre les deux valeurs de la capacité d'échange est d'environ 30 p. 100 ; elle est la même pour les deux horizons bien qu'il y ait une grande différence dans la teneur en matières organiques puisque l'on passe de 13,2 p. 100 en surface à 1,6 p. 100 en profondeur ; par contre le taux d'argile est légèrement plus faible dans l'horizon profond.

f) *Profil Varennes-le-Grand.* — Sol également très humifère et argileux. La différence n'est que de 10 p. 100 dans l'horizon profond bien qu'il y ait encore 2 p. 100 de matières organiques. Le taux d'argile est plus élevé qu'en surface.

g) *Sol granitique humifère.* — La différence est sensiblement la même pour les deux horizons, les autres caractéristiques sont également les mêmes.

h) *Sols sableux humifères.* — L'augmentation de capacité d'échange dans les horizons humifères en surface est plus faible que dans les sous-sols sans humus pour un taux d'argile voisin.

i) *Rendzine.* — Elle présente également une différence du même ordre de grandeur que celle du sol granitique, mais pour une teneur en matières organiques plus faible et un taux d'argile plus élevé.

A la suite des résultats obtenus dans le tableau 2, il nous paraît difficile d'expliquer la différence de valeur de la capacité d'échange trouvée avec l'alcool éthylique et isopropylique par une solubilisation de composés organiques « ammoniés » dans le premier alcool.

En effet, il y a toujours une augmentation nette de la capacité d'échange après lavage à l'alcool isopropylique, mais cette augmentation ne suit pas une règle générale. Elle ne paraît pas du tout liée aux taux de matières organiques : dans un même profil dont le sous-sol est très pauvre en azote, cette différence de capacité d'échange avec les deux alcools est encore très marquée et parfois supérieure à celle des surfaces plus humifères.

D'un profil à l'autre, par exemple, le sol très humifère de Marigny-le-Cahouet et celui de Varennes, cette différence est inférieure ou égale à celle que l'on observe dans les sols peu humifères tels que l'horizon superficiel du profil Gerland-Chocelle ou Cîteaux et même à celle mesurée dans les sous-sols sans humus.

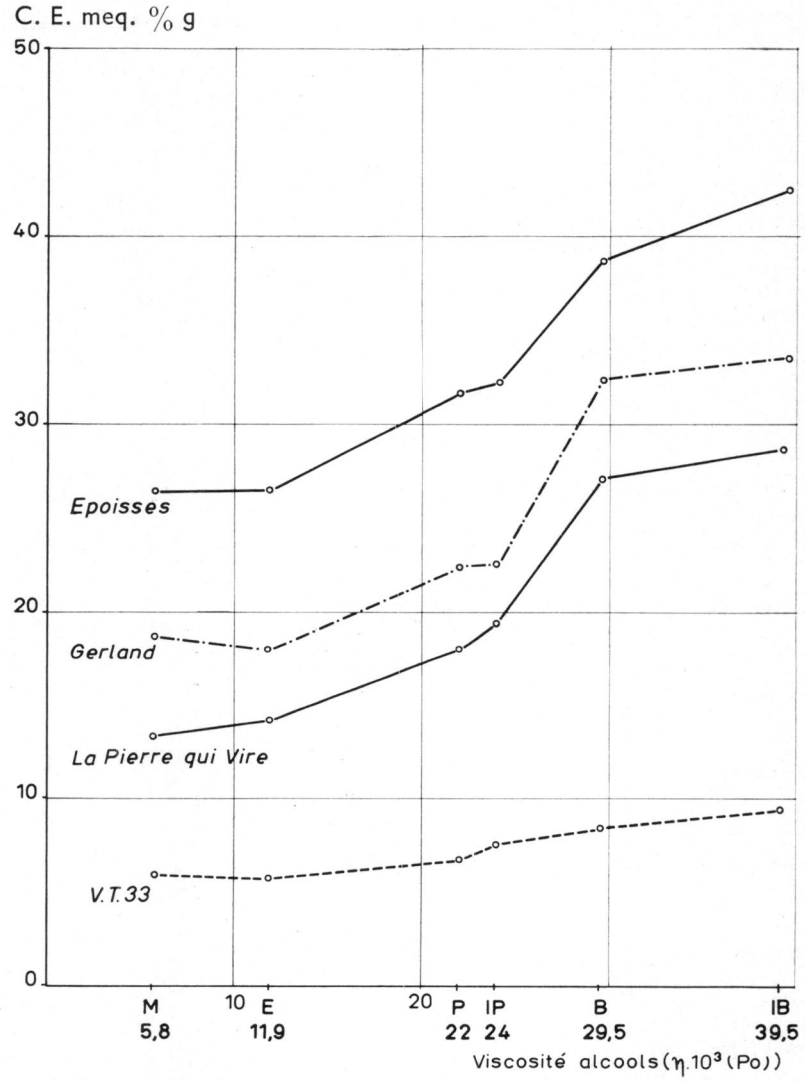
Cette différence de capacité d'échange consécutive à l'emploi d'alcools éthylique et isopropylique semble plus faible dans le cas de terre à forte teneur en argile d'où plus forte capacité d'échange.

Enfin le pH du sol ne semble jouer aucun rôle. Pour des taux d'argile et de matières organiques voisins, la différence est sensiblement la même, que nous ayons affaire à un sol calcaire, neutre ou acide. Par exemple, pour la surface du profil Gerland à 12,5 p. 100 d'argile, 1,8 p. 100 de matières organiques, pH 4,8, la différence entre la capacité d'échange éthylique et la capacité d'échange isopropylique est de 35 p. 100 ; cette différence est de 32,5 p. 100 pour l'horizon de surface du profil Cîteaux qui a 15 p. 100 d'argile, 2 p. 100 de matières organiques et un pH de 6,9.

Il en est de même si l'on compare le sol brun d'Époisses qui a un pH de 7,7 avec la rendzine qui est très calcaire puisqu'elle renferme 140 p. 1 000 de calcaire actif, les autres caractéristiques étant sensiblement les mêmes ; les différences de capacité d'échange selon les alcools sont respectivement 21 p. 100 pour Époisses et 29,5 p. 100 pour la rendzine.

2°) *Étude de l'élimination de l'acétate de NH_4, selon la viscosité des alcools employés*

Ces différentes observations nous ont incité à penser qu'il s'agit d'une plus ou moins bonne élimination de l'excès d'acétate suivant le type d'alcool utilisé.



GRAPHIQUE 1. — *Variation C. E. en fonction de l'alcool utilisé pour le lavage*

Dans ce but, nous avons procédé à des mesures de capacité d'échange en éliminant l'excès d'acétate par différents alcools pris dans l'ordre de viscosité croissante.

Cette étude a été faite sur 4 types de sols :

Sol granitique humifère : la Pierre-qui-Vire.

Sous-sol sableux non humifère : Auxonne VT 33.

Sol brun de plaine : Époisses.

Sous-sol de profil lessivé : Gerland-Chocelle (90-110).

TABLEAU 3

Influence de la viscosité de l'alcool sur la valeur de la capacité d'échange

Alcools de lavage	Viscosité à $20^{o}C\ \eta 10^{3}$(PO)	C. E. me % g sol granitique Pierre-qui-Vire (0-10)	C. E. me % sous-sol sableux VT 33	C. E. me % Sol brun Époisses (0-20)	C. E. me % sous-sol Gerland-Chocelle (90-112)
Méthylique	5,8	13,4	6,05	26,6	18,85
Éthylique	11,4	14,4	5,9	26,6	18,1
Propylique	22	18	6,95	31,7	22,5
Isopropylique	24	19,2	7,5	32,15	22,6
Butylique normal	29,5	27,1	8,55	38,75	32,4
Isobutylique	39,1	28,8	9,35	41,35	33,65

TABLEAU 4

Influence du nombre de lavages sur la valeur de la capacité d'échange

Alcool utilisé	Nombre de lavages	C. E. meq. % g Pierre-qui-Vire	C. E. VT 33	C. E. Époisses
Éthylique	4	14,40	6,00	28,10
	6	13,10	5,75	27,00
Propylique	4	18,35	7,35	33,90
	6	16,50	6,70	32,10
	8	16,25	5,45	31,65
Isopropylique	4	19,20	8,25	33,70
	6	18,60	7,50	33,70
	8	18,05	7,05	33,05
Butylique	4	27,05	8,30	44,35
	6	24.35	9,30	35,85
	8	21,85	7,45	40,40
Isobutylique	4	30,10	8,85	46,85
	6	23,15	7,80	42,35
	8	23,35	7,35	40,00

Les résultats sont donnés dans le tableau 3 et reportés sur le graphique 1. Il apparaît que, quel que soit le type de terre envisagé, il y a une augmentation systématique de la capacité d'échange en fonction de la viscosité de l'alcool utilisé pour l'élimination de l'excès d'acétate. Les quatre courbes varient dans le même sens avec des différences plus ou moins marquées selon le type de sol. La variation est plus faible pour l'échantillon VT 33 qui est sableux et sans humus, par conséquent plus perméable ; elle est sensiblement la même pour les trois autres échantillons.

La valeur de la capacité d'échange paraît étroitement liée à la nature de l'alcool servant aux lavages. La viscosité joue un grand rôle : plus elle augmente, plus l'élimination de l'acétate est difficile. Le temps de lavage est d'ailleurs beaucoup plus long avec les alcools butylique et isobutylique.

Nous avons essayé d'augmenter le nombre des lavages habituellement égal à 4 ; nous avons fait 6 et 8 lavages. Les résultats (tableau 4) sont peu convaincants. Dans certains cas, après 8 lavages, il y a diminution nette de la valeur de la capacité d'échange, dans d'autres cas, il n'y a pas eu de variations.

3°) *Étude du cation de percolation*

Enfin, nous avons voulu savoir si ce même phénomène se produit avec un autre cation que NH_4. Nous avons utilisé l'acétate de Na. Les quatre échantillons cités précédemment ont été analysés.

Les résultats sont résumés dans le tableau 5 A.

Nous avons remarqué que le déplacement de Na par l'acétate de Mg ou de NH_4 donne des résultats voisins quel que soit l'alcool, jusqu'à l'alcool butylique. Avec cet alcool et l'alcool isobutylique, il n'y a plus de bonne relation. Le déplacement par les deux sortes de cations (Mg et NH_4) n'a été fait que sur l'échantillon Pierre-qui-Vire. Sur les autres, le déplacement de Na a été fait seulement par l'acétate de NH_4. L'avantage de cette méthode réside dans la possibilité de vérification de la correspondance entre Na déplacé et NH_4 distillé.

Pour éliminer l'excès d'acétate de NH_4, deux solutions se présentaient :

— soit laver avec le même type d'alcool ayant servi à éliminer l'excès de Na. Les résultats sont dans le tableau 5 A.

— soit laver avec l'alcool éthylique quel que soit le type d'alcool ayant servi à éliminer l'excès de Na.

Dans le tableau 5 A, nous nous apercevons qu'il y a une bonne correspondance entre Na déplacé et NH_4 distillé pour les alcools : méthylique, éthylique, propylique ; par contre avec les autres alcools, il n'y a plus de relation, nous trouvons des valeurs beaucoup plus élevées de Na par rapport à NH_4. Avec l'emploi d'alcool isobutylique, nous arrivons à avoir des valeurs très fortes de Na. Ces valeurs qui déterminent la capacité d'échange paraissent impossibles avec les types de sols envisagés. Les valeurs de la capacité d'échange mesurée par NH_4 augmentent avec l'alcool utilisé et se rapprochent des valeurs trouvées au tablau 3.

Cette bonne correspondance entre NH_4 et Na avec les premiers alcools de la série qui disparaît ensuite quand nous arrivons à l'alcool butylique, ainsi que les très fortes valeurs de la capacité d'échange trouvées avec Na nous font de plus en plus penser à un mauvais lavage avec les alcools autres que l'éthylique et le méthylique. Le lavage est plus mauvais avec le sel de Na que celui de NH_4.

Dans le tableau 5 B, quel que soit le type d'alcool utilisé pour laver l'excès de Na, nous éliminons ensuite l'excès de NH_4 ayant servi à déplacer Na par l'alcool éthylique 96 p. 100 ; dans ce cas, nous trouvons toujours la même valeur de capacité

TABLEAU 5 A

Influence des différents alcools sur la capacité d'échange mesurée d'une part avec Na, d'autre part avec NH_4

Excès de Na et NH_4 éliminé avec le même type d'alcool

Échantillons	Alcool ayant servi à éliminer l'excès de Na	Na déplacé par Mg	Na déplacé par NH_4	Alcool ayant servi à éliminer l'excès de NH_4	NH_4 adsorbé
Pierre-qui-Vire	E	16,6	15,65	E	15,9
	M		15,65	M	15
	P	20,15	22,15	P	19,4
	I	22,6	22,6	I	20,6
	B	34,8	47,8	B	30,3
	IB	47,8	39,1	IB	28,7
VT 33	E		7	E	6,1
	M		6,1	M	5,9
	P		8,5	P	7,15
	I		13	I	7,5
	B		20	B	8,5
	IB		29,5	IB	8,85
Époisses	E		27,5	E	27,85
	P		34,5	P	33,4
	I		35,2	I	34,1
	B		55	B	42,7
	IB		82,4	IB	46,8
Sous-sol Gerland (90-112)	E		18,5	E	18,45
	P		22	P	22
	I		22,5	I	22,95
	B		52	B	38,2
	IB		65	IB	42,8

M = Méthylique.
E = Éthylique.
P = Propylique.
I = Isopropylique.
B = Butylique.
IB = Isobutylique.

d'échange alors que cette capacité mesurée avec Na est fonction de l'alcool utilisé pour éliminer l'excès.

Nous aurions éventuellement pu penser que les composés organiques sodés seraient insolubles dans les alcools autres qu'éthylique et méthylique et qu'ensuite ces composés saturés en NH_4 et lavés à l'alcool éthylique se solubiliseraient dans ce dernier.

TABLEAU 5 B

Excès de Na éliminé avec les différents alcools.
Excès de NH_4 éliminé dans tous les cas avec alcool éthylique

Échantillons	Alcool ayant servi à éliminer l'excès de Na	Na déplacé par NH_4	Alcool ayant servi à éliminer l'excès de NH_4	NH_4 adsorbé
Pierre-qui-Vire	M	14,4	E	15,15
	P	23,5	E	15,05
	I	23,9	E	15,25
	B	47,8	E	15,5
	IB	50,4	E	15,55
VT 33	M	6,1	E	6,1
	P	7,8	E	5,8
	I	10,25	E	6
	B	19	E	5,9
	IB	29,5	E	5,6
Époisses	P	34,5	E	27,05
	I	34,8	E	27,4
	B	62	E	27,55
	IB	74	E	27,8
Gerland (90-112)	P	22	E	19,5
	I	22,7	E	19,35
	B	51,5	E	19,5
	IB	62,5	E	19

TABLEAU 5 C

Excès de Na éliminé avec alcool éthylique.
Excès de NH_4 éliminé avec les différents alcools.

Échantillons	Alcool ayant servi à éliminer l'excès de Na	Na déplacé par NH_4	Alcool ayant servi à éliminer l'excès de NH_4	NH_4 adsorbé
Pierre-qui-Vire	E	15,5	I	22,45
	E	17	B	32,65
	E	15,5	IB	32,25
Auxonne VT 33 :	E	6,5	P	6,9
	E	6,1	I	7,95
	E	6,3	B	8,6
	E	6,3	IB	8,8
Époisses	E	27	P	32,5
	E	28,2	I	34,6
	E	27	B	46,05
	E	26	IB	45,35
Gerland-Chocelle (90-112)	E	19,1	P	21,55
	E	17,8	I	23,65
	E	17,8	B	31,7
	E	17,8	IB	34,4

Or, nous avons fait l'expérience inverse. Nous éliminons dans tous les cas l'excès de Na par l'alcool éthylique et ensuite l'excès de NH_4 par les différents alcools. Les résultats sont dans le tableau 5 C.

Nous trouvons toujours les mêmes valeurs de Na tandis que celles de NH_4 augmentent avec l'alcool utilisé.

Les valeurs de Na sont très voisines de celles de NH_4 trouvées au tableau 5 B.

Cette idée de solubilisation de composés organiques ammoniés ou sodés n'est donc plus valable. En effet, dans cette dernière expérience, s'il y avait eu solubilisation de ces composés dans l'alcool éthylique, quand ensuite nous saturons par un sel de NH_4 et que nous éliminons l'excès par divers autres alcools, nous devrions trouver la même valeur de NH_4 quel que soit l'alcool de lavage utilisé (cette valeur étant sensiblement la même que pour Na). Or, il n'en est rien. Les valeurs de NH_4 augmentent avec l'alcool utilisé comme dans les autres cas.

CONCLUSION

En résumé, il n'est donc pas possible d'admettre l'hypothèse de PEECH et de ses collaborateurs et de conseiller d'employer de préférence l'alcool isopropylique pour éliminer l'excès d'acétate de NH_4. Les analyses montrent que la valeur de la capacité d'échange dépend de la nature de l'alcool ayant servi à éliminer l'excès d'acétate. Cette élimination est plus ou moins complète selon l'alcool utilisé. La viscosité de cet alcool joue un grand rôle ; plus elle est élevée, moins le lavage est bon. L'alcool méthylique, de viscosité plus faible que l'alcool éthylique donne presque toujours des résultats de capacité d'échange légèrement inférieurs. mais cette différence est faible et parfois nulle, elle reste toujours inférieure à la précision de la méthode de mesure de capacité d'échange. Ces résultats sont en accord avec ceux de PEECH. On peut employer indifféremment ces deux alcools.

Des essais de neutralisation, vérification de traces de NH_4 n'ont rien changé aux résultats trouvés. Le cation Na se comporte approximativement comme le cation NH_4 avec des différences plus marquées selon les alcools.

De toute cette étude, il ressort que l'alcool éthylique 96 p. 100 donne les résultats les plus stables et les plus reproductibles, quel que soit le cation utilisé pour la saturation.

Reçu pour publication en octobre 1963.

SUMMARY

THE EFFECT OF THE NATURE OF ALCOHOL USED FOR WASHING ON VALUES OF CATION-EXCHANGE CAPACITIES OF SOILS

Values of exchange capacity determined by way of saturating with ammonium acetate may be modified by the nature of alcohol applied in the elimination of excess acetate. Isopropyl alcohol always yields higher values than washing with ethyl alcohol does.

The viscosity of alcohol plays an important role, values of exchange capacity regularly increa-

sing viscosity. This increase may be due to the incomplete elimination of excess acetate according to the alcohol used.

A similar study was made by using sodium acetate for saturation, with a view to determining whether there exists any difference in the behaviour of the cations Na and NH_4. The results obtained were rather similar.

The investigation suggests that ethyl alcohol seems to yield the more reproducible and more satisfactory values, irrespective of the cation used for saturation.

ZUSAMMENFASSUNG

EINFLUSS DES FÜR WASCHUNGEN BENUTZTEN ALKOHOLS AUF DEN WERT DES KATIONENAUSTAUSCHVERMÖGENS DER BODEN

Der Wert des Austauschvermögens, durch Sättigung mit essigsaurem Ammonium gemessen, kann durch die Art des zum Entfernen des Acetatüberschusses benutzten Alkohols verändert werden. Die Verwendung von Isopropylalkohol ergibt stets höhere Werte als diejenigen des Auswaschens mit Äthylalkhol.

Die Viskosität des Alkohols spielt eine grosse Rolle ; das Austauschvermögen erhöht sich regelmässig mit Zunahme der Viskosität. Diese Erhöhung könnte einer unvollständigen Elimination des Acetatüberschusses, je nach dem benützten Alkohol, zuzuschreiben sein.

Eine gleiche Studie wurde mit Sättigung durch essigsaures Natrium gemacht, um festzustellen, ob die Kationen Na und NH_4 sich verschieden verhielten. Die Ergebnisse sind so ziemlich die gleichen.

Man kann daraus folgern, dass der Äthylalkohol die besten und reproduzierbarsten Resultate gibt, gleich welches Kation zur Sättigung benutzt wird.

РЕЗЮМЕ

Зависимость величины емкости обмена катионами в почве от натуры алкоголя применяемого для промываний.

Елизавета ЛЕФЭВР-ДРУЭ. — (Дижон).

Величина емкости обмена измеряемая при помощи насыщения уксуснокислым аммонием, меняется в зависимости от натуры алкоголя служащего для удаления излишков этой соли. Применение изопропилового спирта всегда дает величины более крупные, чем величины получаемые при промывании спиртом этиловым.

Вискозность алкоголя — играет большую роль; величина емкости обмена регулярно возрастает пропорционально вискозности. Увеличение это вызывается по всей вероятности неполным удалением излишков ацетата которые зависят от натуры употребленного алкоголя.

Чтобы проверить существует-ли разница в поведении катионов Na и NH_4 автор изучил насыщение при помощи уксуснокислого натрия. Полученные результаты были почти те-же.

Из проведенных опытов вытекает что при повторности, этиловый спирт, дает результаты как-будто наиболее удовлетворительные, вне зависимости от натуры катиона прмененного для насыщения.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AMAVIS R., 1959. Comparaison des méthodes de mesure de capacité d'échange d'ions d'un sol. Mise au point d'une méthode rapide. *Bull. A. F. E. S.*, 8, 317-325.

BARROWS H. L., DROSDOFF M., 1958. A comparison of methods for determining the base exchange-capacity of some soils of the lower coastal plain of the southeastern United States. *Soil. Sc. Soc. Amer. Proc.*, **22**, 119-122.

BARSHAD I., 1951. Cation exchange in soil. I. Ammonium fixation and its relation to potassium fixation and to determination of ammonium exchange capacity. *Soil. Sc.*, **72**, 361-371.

BOWER C. A., TRUOG E., 1940. Base exchange capacity determination as influenced by nature of cation employed and formation of basic exchange salts. *Soil. Sc. Soc. Amer. Proc.*, **5**, 86-89.

CHAPMAN H. D., KELLEY O. P., 1930. The determination of the replaceable bases and the base exchange capacity of soils. *Soil. Sc.*, **30**, 391-406.

GOLDEN H. B., GAMMON N., THOMAS R. P., 1942. A comparison of methods of determining the exchangeable cations and the exchange capacity of Maryland soils. *Soil. Sc. Soc. Amer. Proc.*, **7**, 154-161.

LEFEBVRE P., 1961. Contribution à l'étude de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols non calcaires. *Ann. agron.*, **12**, 169-206.

LEFEBVRE-DROUET E., MÉRIAUX S., 1963. Bilan des cations échangeables en sols lessivés. *Ann. agron.*, **14**, 239-260.

MEHLICH A., 1945. Effect of type of soil colloid on cation adsorption capacity and on exchangeable hydrogen and calcium as mesured by different methods. *Soil. Sc.*, **60**, 289.

METSON A. J., 1956. Methods of chemical analysis for soil survey samples. *New Zealand Soil Bureau*, 12.

PEECH M., 1945. Determination of exchangeable cations and exchange capacity of soils. Rapid micro methods utilizing centrifuge and spectrophotometer. *Soil. Sc.*, **59**, 25-38.

PEECH M., COWAN R. L., BAKER J. H., 1962. A critical study of the $BaCl_2$ triethanolamine and the ammonium acetate methods for determining the exchangeable hydrogen content of soils. *Soil. Sc. Soc. Amer. Proc.*, **26**, 36-40.

PRATT P. F., HOLOWAYCHUCK N., 1954. A comparison of ammonium acetate, baryum acetate, and buffered baryum chloride methods of determining cation exchange capacity. *Soil. Sc. Amer. Proc.*, **18**, 365-368.

SCHOLLENBERGER C. J., DREIBELBIS R. F., 1930. Analytical methods in base exchange investigations on soils. *Soil. Sc.*, **3**Ç, 161-173.

SCHOLLENBERGER C. J., SIMON R. H., 1945. Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soils. *Soil. Sc.*, **59**, 13-24.

RECOMMANDATIONS AUX AUTEURS

Le manuscrit doit être dactylographié sur papier format 21 × 27, avec un double interligne, au recto seulement. Chaque page sera numérotée et des feuilles séparées seront utilisées pour les références bibliographiques, les tableaux, les légendes des figures et graphiques.

Au début de chaque mémoire, on indiquera : — *le titre du mémoire :* il ne devra pas comporter d'abréviations ni de formules chimiques (sauf pour les isotopes) ; — *le nom des auteurs*, précédé des initiales du prénom pour les hommes, du prénom complet pour les femmes ; — *le nom des techniciens* ayant collaboré à l'étude relatée, précédé de la mention : avec la collaboration technique de ... ; — *le nom de l'établissement* dans lequel ont été effectuées les recherches et son adresse.

Les mémoires seront rédigés, autant que possible, d'après le plan ci-dessous :

a) *sommaire :* résumé suffisamment précis pour que sa lecture renseigne sur la nature du travail et son importance ; b) *introduction*, dans laquelle on indique l'objet des recherches entreprises en relation avec les travaux déjà effectués dans le domaine ; c) *techniques expérimentales et matériel utilisé*, en donnant sous une forme concise, tous les détails nécessaires pour que le lecteur puisse répéter les expériences ; d) *résultats*, à présenter de la manière la plus brève possible ; e) *discussion et conclusion ;* f) *résumé* destiné à être traduit en anglais comportant une analyse *complète* de l'article ; g) *remerciements* pour la collaboration, les fonds, les dons... ; h) *références bibliographiques*.

Les travaux originaux en anglais doivent présenter la même composition que les mémoires rédigés en français, mais ils comportent obligatoirement un résumé français très *complet* placé en tête de l'article. Les figures, graphiques, tableaux et photographies seront sous-titrés en français.

Pour les autres documents (notes, mises au point, revues, rapports, etc.) l'auteur devra suivre un plan logique et le mettre en évidence par une titration appropriée.

Les références bibliographiques doivent être citées dans le texte de la manière suivante : (DUPONT et DUVAL, 1954). Lorsque la référence comporte plus de trois auteurs, seul le premier auteur sera mentionné, suivi de : et *al.* A la fin de l'article, les références constituant la bibliographie doivent être citées par ordre alphabétique des noms d'auteurs, et par ordre de dates pour un même auteur.

Pour les articles : le (s) nom (s) de (s) auteur (s) suivi (s) des initiales du (des) prénom (s) ; la date de parution de l'article ; le titre de l'article (dans la langue originale pour l'allemand, l'anglais, l'italien, l'espagnol et en français dans tous les autres cas, avec indication entre parenthèses, de la langue d'origine, sauf si l'auteur étranger a sous-titré dans l'une des quatre langues mentionnées) ; le titre du périodique en abrégé, selon la World-List of Scientiffc Periodicals, sur le Bulletin Signalétique du C. N. R. S. ; le volume ; la première et la dernière page de l'article.

Pour les ouvrages : le nom de l'auteur avec les initiales du prénom ; la date de l'édition ; le titre complet de l'ouvrage dans la langue originale, sauf abréviations (pour les langues utilisant des alphabets autres que l'alphabet latin, la traduction du titre sera donnée entre parenthèses, avec mention de la langue d'origine) ; le volume ; la première et la dernière page du paragraphe se rapportant aux résultats discutés, et, si l'on cite l'ouvrage en entier, le nombre de volumes et le nombre total de pages ; le numéro de l'édition s'il y en a plusieurs ; le nom de l'éditeur ; le lieu de l'édition. Si l'ouvrage est collectif, on indiquera en plus le nom de l'auteur du chapitre cité, le nom des rédacteurs principaux, précédé de la mention « in » le titre de l'ouvrage.

La mention « communications personnelles » ou « données non publiées », etc. doit être faite entre parenthèses. Lorsque l'auteur a relevé une référence dans une revue d' « Abstracts », le mentionner à la fin de la référence, entre parenthèses.

Les tableaux, dessins, graphiques, cartes, photographies, doivent être fournis à part. Les tableaux et figures doivent faire l'objet de deux numérotations distinctes, en chiffres arabes l'une et l'autre.

Les auteurs peuvent disposer leurs tableaux soit dans le sens de la largeur de la revue, soit dans le sens de la longueur. Dans le sens de la largeur, le total des signes et des espaces disponibles est de 100. Dans le sens de la longueur, il est de 155. Les tableaux en longueur, c'est-à-dire ceux pouvant disposer de 155 signes, ne seront admis que s'ils comprennent plus de 8 lignes de chiffres, de manière qu'une page entière de la revue ne soit pas occupée par un tableau très long et très étroit. Les graphiques ne doivent pas faire double emploi avec les tableaux.

Les légendes et les énoncés des graphiques et dessins doivent être dactylographiés sur une feuille séparée, et porter les numéros des figures.

Les graphiques, schémas, cartes, dessins d'appareils seront envoyés *à l'état de projets*, leur exécution définitive étant confiée au Bureau de Dessin de l'I. N. R. A. Seules deux réductions à l'impression sont admises : *soit* × 0,5, *soit* × 0,25.

Il est rappelé que le format utile des Annales est : 19 × 12,5 cm ; ces dimensions ne doivent pas être dépassées.

Photographies : Il est recommandé de fournir des épreuves bien contrastées sur papier blanc, et de préférence en format 9 × 12. Si les photographies doivent être associées pour constituer des planches, on adoptera les normes suivantes : 2 photos 9 × 12, 4 photos 9 × 5,5, 6 photos 5,5 × 5,5. Dans ce cas, chaque photo devra porter un numéro en chiffres arabes visible après clichage.

Les légendes des photographies doivent être dactylographiées sur feuilles séparées et porter les numéros des figures.

Correction des épreuves : les auteurs recevront deux épreuves à corriger. Les corrections « d'auteur » ne sont autorisées que sur le premier jeu d'épreuves.

Envoi du manuscrit : M. CHAMINADE, Centre national de Recherches agronomiques, Versailles (Seine-et-Oise) France. On demande deux exemplaires.

ANNALES
AGRONOMIQUES

VOLUME 15 1964 NUMÉRO 2

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE
149, rue de Grenelle - PARIS-7e

Reproduction, même partielle, interdite sans autorisation des auteurs et de l'Institut national de la Recherche agronomique.

Ann. agron., 1964, **15** (2), 85-191.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ALTÉRATION GÉOCHIMIQUE DES ROCHES CRISTALLINES (1)

PREMIÈRE PARTIE

Georges PEDRO

Laboratoire des Sols,
Centre national de Recherches agronomiques, Versailles (Seine-et-Oise)

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.

PREMIÈRE PARTIE : LES PHÉNOMÈNES D'ALTÉRATION DANS L'ARCHÉTYPE EXPÉRIMENTAL — ACTION DE L'EAU PURE.

CHAPITRE PREMIER : Conditions générales des essais.

CHAPITRE II : Étude de l'altération expérimentale — Examen des Reliquats d'altération.

CHAPITRE III : Étude de l'évolution expérimentale — Examen des Lessivats de la décomposition.

CHAPITRE IV : Caractérisation générale des phénomènes de décomposition — Rôle des paramètres pétrographiques.

IIe PARTIE : LES PHÉNOMÈNES D'ALTÉRATION EXPÉRIMENTALE EN PRÉSENCE DE CONDITIONS VARIÉES

CHAPITRE V : Variations des conditions physicochimiques : Altération en présence de CO_2

(1) Thèse soutenue le 15 avril 1964 à la Faculté des Sciences de Paris pour l'obtention du grade de Docteur es-Sciences naturelles.
Les deuxième et troisième parties seront publiées dans les prochains numéros des Annales agronomiques.

Chapitre VI : Variations des conditions physicochimiques : Altération en présence d'agents acides autres que CO_2.

Chapitre VII : Variations des conditions hydrodynamiques et thermiques.

IIIe Partie : Bilan général de l'étude expérimentale.

Chapitre VIII : Synthèse des données expérimentales sur les phénomènes d'altération.

Chapitre IX : Essai sur les principes directeurs de la Pédogenèse.

Chapitre X : Conséquences sédimentologiques de l'étude expérimentale — Le bilan géochimique exogène.

Conclusions générales.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le terme « Altération des roches » recouvre habituellement l'ensemble des phénomènes qui provoquent à la surface du Globe un *ameublissement* du substratum sur une plus ou moins grande épaisseur. Cet ameublissement, qui peut résulter dans quelques cas d'un morcellement des matériaux par simple séparation des grains constitutifs (DÉSAGRÉGATION), provient plus généralement d'une dégradation *chimique* assez complète des minéraux primaires de la roche. C'est ce qu'on appelle l'ALTÉRATION CHIMIQUE ou DÉCOMPOSITION, qui découle d'une certaine instabilité des édifices endogènes lorsqu'ils sont placés au sein de la Biosphère où domine l'influence des agents climatiques [1]. Cette décomposition, prélude à la Pédogenèse, se traduit ainsi par une élimination plus ou moins importante de quelques éléments initiaux et surtout par une réorganisation cristallochimique qui aboutit la plupart du temps à l'édification de *nouveaux* minéraux (minéraux « vadoses » de W. VERNADSKY). Ceux-ci sont alors en équilibre avec les conditions générales qui règnent à la surface du Globe et qui sont caractérisées avant tout par une gamme de pressions oscillant autour d'une valeur voisine d'une atmosphère et par la présence de températures correspondant à l'existence des êtres vivants (— 30°C à + 40°C environ).

La recherche des lois de migration, qui régissent la distribution des éléments au cours de l'altération superficielle ou de la pédogenèse, et la détermination des conditions nécessaires à leur recombinaison (édification de nouvelles espèces minérales) constituent donc les points de départ fondamentaux de toute la Géochimie exogène.

1. Méthode d'étude

Le problème de la décomposition des roches à la surface du Globe a été abordé depuis longtemps par la méthode classique des sciences naturelles, basée sur les faits d'observation. L'interprétation générale des phénomènes résulte ainsi d'un certain nombre de travaux approfondis effectués en maintes régions du Globe et sous la plupart des climats. On peut citer à ce sujet les œuvres fondamentales de H. EBELMAN (1845-1847), G. P. MERILL (1897), C. R. VAN HISE (1904), A. LACROIX (1913) (1923), W. VERNADSKY (1924). H. HARRASSOWITZ (1926), H. EHRART (1926), E. BLANCK (1929), J. B. HARRISON (1933), B. B. POLYNOV (1937), H. JENNY (1941), J. A. PRESCOTT et R. L. PENDLETON (1952), M. L. JACKSON et G. D. SHERMAN (1953), E. C. MOHR et F. A. VAN BAREN (1954), M. BONIFAS (1959).

Mais cette interprétation s'est constamment heurtée et continue d'ailleurs à se heurter à une difficulté capitale : on s'adresse en effet à un milieu *évolué* (sol — formation superficielle d'altération) pour comprendre la genèse du processus mis en jeu. Or, généralement, un tel milieu n'a pas conservé le souvenir des étapes

[1] Les termes étrangers qui désignent ce phénomène sont significatifs à ce sujet : Weathering (anglais) — Verwitterung (allemand) — Vivetrivanié (russe) — Meteorisação (portugais).

qui ont marqué son évolution et encore moins des facteurs qui l'ont engendré. A titre d'exemple, la « Podzolisation » voit son explication imprégnée dès le départ par la morphologie du « profil » podzolique, qui est particulièrement bien *différencié*. Aussi, ne sait-on pas encore exactement comment le phénomène a débuté et quels sont ses premiers stades d'évolution. De même, la « Latéritisation » a fait l'objet de très nombreuses interprétations qui découlent des séries d'observations effectuées depuis toujours sur les carapaces ou sols latéritiques. Progressivement, le problème s'est un peu clarifié ; mais les travaux récents, qui sont parmi les plus minutieux et les plus complets [P. SEGALEN (1957) ; M. BONIFAS (1959)] semblent avoir tiré le maximum des études de terrain. Or, il reste encore bien des incertitudes que le *seul* examen du milieu naturel paraît de nos jours incapable de lever.

Devant cet état de choses, il était donc nécessaire de chercher à utiliser d'autres méthodes d'études et en particulier de s'adresser à la MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. Ce choix, qui n'est pas sans poser de problème, n'a d'ailleurs en lui-même, rien de bien nouveau. Diverses tentatives ont déjà été réalisées depuis plus ou moins longtemps : en général, elles étaient constituées exclusivement par des expériences « pour voir » qui avaient comme but essentiel de comparer, soit par exemple l'action de tel ou tel réactif (eau—CO_2—acides divers), soit encore le comportement de tel ou tel minéral ou roche vis-à-vis d'un traitement chimique donné : A. DAUBRÉE (1857-1879) ; A. S. CUSHMAN (1905-1907) ; O. TAMM (1924-1934) ; N. S. HALL (1943) ; C. W. CORRENS et son école (1938-1952) [W. VON ENGELHARDT (1939), G. KRUGER (1939), W. TUNN (1940), H. J. HOPPE (1941), A. BOEMEKE, T. BIEGER...] ; I. N. ANTIPOV-KARATAEV (1956).... Mais, rien dans de tels essais ne permettait d'évoquer le cadre habituel des phénomènes exogènes. A. DEMOLON a alors tenté de se rapprocher de ce dernier en se plaçant directement dans les conditions naturelles : un Granite disposé en case lysimétrique a ainsi été abandonné en 1930 à l'action du climat de Versailles [A. DEMOLON et E. M. BASTISSE (1936)]. Cette manière d'envisager l'expérimentation serait assurément la meilleure, si d'une part la décomposition superficielle se faisait à une certaine vitesse et si d'autre part, ce type d'essai avait été simultanément entrepris sous les différents climats du Globe. Or, l'expérience en case de Versailles, qui est encore *unique*, n'a conduit en 30 ans qu'à une évolution presque insensible si l'on se place aux points de vue des phénomènes chimiques et minéralogiques [G. PEDRO (1961)].

Il était donc nécessaire de revenir aux études d'altération en laboratoire ; toutefois, pour cette nouvelle tentative, on a essayé de se placer, dès le départ au sein d'un cadre de recherches bien défini, qui s'intègre d'ailleurs dans ce que S. HÉNIN a désigné sous le nom général de **Pédologie expérimentale**. Cette conception exige alors que le « modèle » de laboratoire soit placé en présence de conditions telles que l'on arrive aisément à mettre en évidence le jeu des facteurs, en sorte que le seul dépouillement des résultats expérimentaux puisse donner une idée des « lois d'actions » et permette ainsi, petit à petit, de dégager une théorie générale des phénomènes.

Naturellement, l'inconvénient majeur, qui affecte *tous* les essais « in vitro », demeure encore dans cette perspective : la *lenteur* des processus de décomposition à l'échelle d'une vie humaine (vide supra) conduit en effet à tenter de les accélérer, ce qui suppose que l'on mette en œuvre les différents facteurs suivant une intensité assez *inhabituelle*. Il se posera ainsi le problème de l'analogie entre le « modèle » de laboratoire et le phénomène tel qu'il apparaît dans le milieu exogène. Mais c'est

en dernière analyse à l'expérience de nous dire si l'intensification retenue peut être considérée comme acceptable, et elle ne le sera vraiment que dans la mesure où l'on n'enregistrera pas dans le phénomène de modification *fondamentale* par rapport au milieu naturel. Si cette condition est remplie, il devient raisonnable de penser que les interprétations générales, qui pourront résulter des données expérimentales, auront alors une certaine validité.

En outre, pour que la transposition ne soit pas, dès l'origine, entachée de vices inhérents aux études « artificielles », nous avons été amenés à prendre un certain nombre de précautions et à adopter une ligne de conduite générale qui peut se résumer en trois points principaux :

a) Le cadre expérimental retenu doit toujours évoquer le milieu naturel et reproduire ainsi le cycle des phénomènes exogènes (vide infra). En outre, si l'intensité des facteurs est réellement amplifiée (par exemple, la quantité journalière de pluie), les modalités d'action de ces facteurs doivent par contre se rapprocher le plus possible des conditions habituelles de la surface du Globe (pour reprendre le même exemple, action de l'eau tombant goutte à goutte, comme lorsqu'il s'agit de précipitations atmosphériques).

b) On s'adresse ensuite à des roches en *fragments* et non en poudre comme cela a été le cas dans la plupart des tentatives expérimentales antérieures. Ce choix permet tout d'abord de ne pas trop modifier le matériel de départ ; on sait en effet que les minéraux sont avant tout des édifices géométriques, dont la structure est profondément dégradée lors des opérations préalables de porphyrisation. Le fait de partir de poudre peut donc être à l'origine de phénomènes, qui normalement ne prendraient pas naissance si l'on s'était adressé à des roches massives [1].

Mais, de plus, cela peut permettre de suivre par voie directe ou microscopique, l'évolution à l'intérieur d'un *même* fragment, et c'est là un avantage incontestable lors d'une étude artificielle.

c) On a poursuivi enfin les essais jusqu'à ce que la transformation engendrée soit suffisamment profonde. En effet, il fallait tout d'abord être sûr que les phénomènes obtenus ne résultent pas de réactions qui se seraient cantonnées à la surface des fragments ou qui auraient découlé de la présence dans la masse de certaines impuretés. Le pourcentage de roches décomposées au cours de l'essai doit, dans ces conditions, être toujours supérieur à l'imprécision qui peut provenir des méthodes de mesure ou de l'hétérogénéité du matériau originel.

En 2e lieu, pour être réellement représentative, l'altération ne pouvait pas se borner à une simple dégradation chimique des minéraux initiaux avec libération et mise en solution d'un certain nombre d'éléments. Dans le cas le plus général, il était donc nécessaire de poursuivre les expériences jusqu'à l'apparition des néoformations minéralogiques, qui paraissent, seules, vraiment significatives des processus de décomposition mis en jeu.

***

En définitive, la méthode expérimentale, lorsqu'elle est utilisée dans l'optique et à l'intérieur des limites qui viennent d'être précisées, paraît devoir fournir un

(1) Ainsi G. W. BRINDLEY et E. W. RADOSLOVICH (1956) ont obtenu expérimentalement des résultats différents à partir d'un *même* feldspath (Albite) suivant qu'il était au départ en poudre ou en macrocristaux.

ensemble de données de référence et permettre ainsi une critique constructive des théories élaborées à partir des observations de terrain. Dans cette éventualité, il devient alors essentiel de préciser le cadre expérimental, qui va servir de base aux diverses recherches entreprises au laboratoire.

2. Cadre général des recherches expérimentales

L'altération des roches superficielles, qui résulte avant tout de l'action des éléments « climatiques » et en particulier des facteurs *hydriques* tels que la pluviosité et le drainage, se rattache naturellement au **« CYCLE DE L'EAU »** dans le milieu exogène, dont les quatre phases successives sont : Précipitations atmosphériques — Infiltration et Écoulement — Accumulation — Évaporation. Si on utilise alors au laboratoire, un « modèle » expérimental qui permette de reproduire un tel cycle *à petite échelle*, on pourra dans le même temps envisager l'ensemble des phénomènes de la Géochimie exogène et en particulier le processus initial, qui est constitué par la décomposition des roches de surface.

C'est donc l'expérience **cyclique** qui nous a paru la mieux adaptée à l'étude des phénomènes en laboratoire.

a) Choix du dispositif expérimental

Un dispositif simple comme l'EXTRACTEUR « Soxhlet » remplit dans cette perspective la plupart des conditions nécessaires à l'étude approfondie de la décomposition chimique des roches.

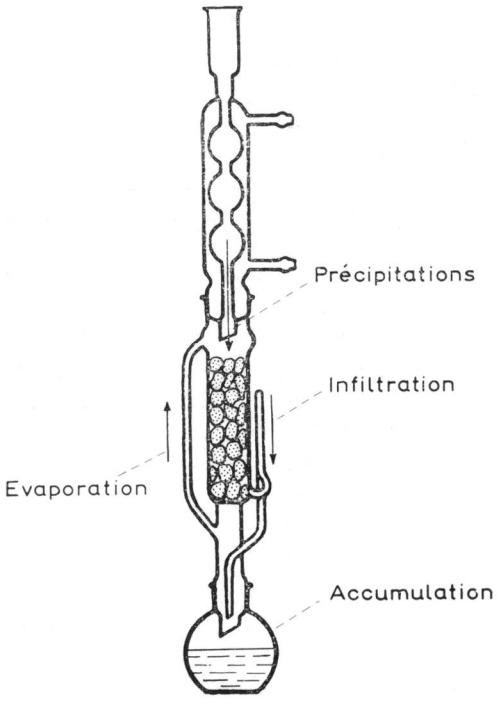


Fig. 1

a) sur le plan *hydrique* tout d'abord, un tel appareil reproduit parfaitement le « cycle de l'eau », ainsi qu'on peut s'en rendre compte en examinant le schéma de la figure 1.

b) sur le plan *géochimique*, il permet d'obtenir, sans précaution particulière, le lessivage *continu* de fragments de roches disposés dans le manchon-extracteur.

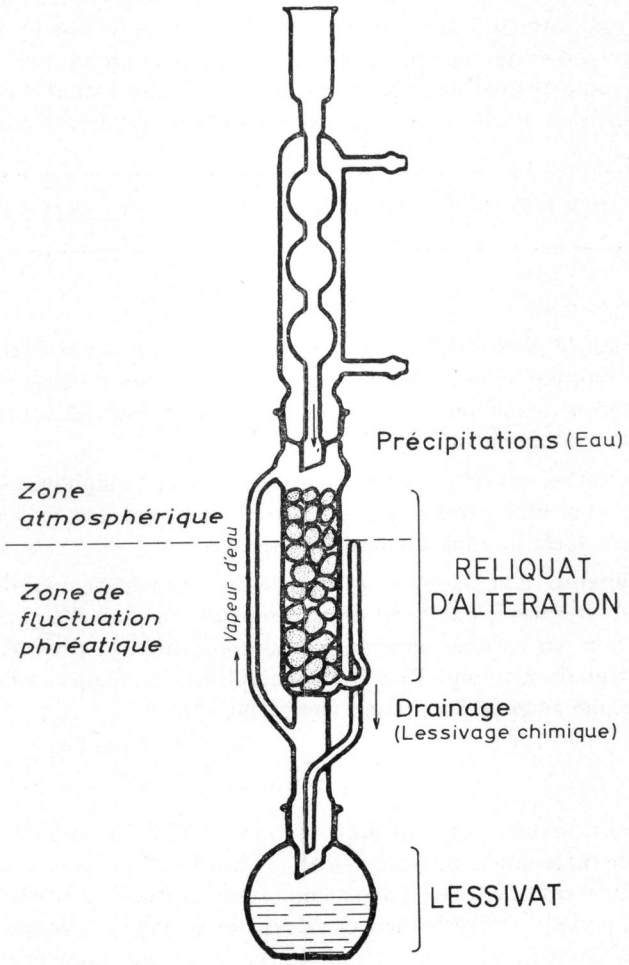


FIG. 2

Les deux phases géochimiques, qui résultent de *tout* processus d'altération, peuvent ainsi, au fur et à mesure de la décomposition, être nettement séparées grâce au dispositif latéral de siphonage (fig. 2) :

— La 1re, qui est la phase résiduelle de l'altération, se retrouve en effet dans le manchon. Elle est constituée par les minéraux de néoformation qui proviennent de la recombinaison *sur place* des éléments accumulés au cours de l'attaque,

auxquels s'ajoutent un certain nombre de minéraux primaires non décomposés. Nous la désignerons par le terme de RELIQUAT d'altération (*) (1).

— La 2e est la phase lessivée ou LESSIVAT (*), qui comprend tous les éléments susceptibles de migrer en **solution** après leur extraction. Dans notre dispositif expérimental, cette phase se déverse continuellement dans le récepteur inférieur où, par suite de l'ébullition permanente, elle se concentre progressivement. Le ballon d'accumulation paraît donner ainsi une assez bonne représentation des appareils évaporatoires qui caractérisent par exemple les bassins endoreiques (*) naturels.

Ainsi, grâce à l'extracteur Soxhlet, le « Bilan géochimique » de l'évolution peut être établi à n'importe quel stade des essais, puisqu'à tout instant il est aisé de déterminer la composition de chacune des deux phases et de vérifier la relation générale :

ROCHE INITIALE = RELIQUAT + LESSIVAT

exprimant le bilan de la transformation.

c) Enfin, sur le plan strictement *pédogénétique*, la présence d'un siphon latéral disposé à une hauteur bien déterminée (cf. fig. 2) permet d'obtenir, *simultanément* et au sein du *même* manchon, deux zones superposées dont les caractéristiques hydriques sont assez différentes :

— la zone supérieure, qui est située au-dessus du niveau du siphon. Elle est constamment humide sans être jamais noyée ; aussi l'évolution des roches s'effectue au contact de l'air : c'est la **zone atmosphérique** (*).

— la zone inférieure, dans laquelle les fragments baignent temporairement au sein des solutions d'altération, par suite de la remontée du plan d'eau jusqu'au niveau du siphon suivant un rythme régulier. La décomposition se produit donc ici entre un état d'imprégnation totale et un état d'humidification superficielle ; *grosso modo*, elle représente une **zone de fluctuation phréatique** (*).

***

L'extracteur Soxhlet apparaît ainsi être un dispositif commode pour avoir une idée d'ensemble sur les phénomènes exogènes. Naturellement, il entraîne une certaine liaison entre différents facteurs (par exemple température et intensité de lessivage ou durée de la période « phréatique « et vitesse de drainage...) ce qui pourrait constituer une gêne lors de l'interprétation finale. Il a donc fallu effectuer une série d'essais-types, qui ont été réalisés à partir du dispositif originel.

(1) L'astérisque (*) qui suit certains mots du texte signifie simplement que le sens de ces derniers a été indiqué dans le Glossaire de l'Annexe IV.

Ce glossaire rassemble la définition de tous les paramètres fondamentaux ou termes « synthétiques » utilisés au cours du travail. Ils sont en fait de deux types :

— ce sont tout d'abord des termes connus depuis plus ou moins longtemps mais qui n'ont pas toujours le même sens suivant qu'ils sont employés par tel ou tel auteur. Il était donc nécessaire de préciser le sens avec lequel ils ont été utilisés dans cette étude.

— il y a ensuite quelques néologismes propres à ce travail ; bâtis par voie étymologique, ils ont été créés dans un but de simplification puisqu'ils permettent d'éviter l'emploi et la répétition de longues périphrases. Reliquat et Lessivat, par exemple, sont dans ce cas.

b) MISE EN PLACE DES DIFFÉRENTS TYPES D'ESSAIS

Une analyse approfondie des conditions de l'altération à la surface du Globe met très rapidement en évidence les paramètres qui semblent jouer un rôle fondamental dans la genèse des phénomènes naturels. Ce sont essentiellement :
— les caractéristiques **climatiques** de la station considérée : température, précipitations, évaporation,
— les caractéristiques **physicochimiques** ou **biochimiques** des solutions d'attaque,
— les éléments **biotiques** qui peuvent intervenir dans certains cas et en particulier au sein de la pellicule superficielle,
— auxquels il faut ajouter un ensemble de conditions difficilement dissociables, défini par les caractéristiques **pétrographiques** du substratum.

C'est en effet l'action concomittante de ces divers facteurs, chacun intervenant avec plus ou moins d'intensité, qui conduit aux différents TYPES D'ALTÉRATION que l'on rencontre à la surface du Globe et qui sont aujourd'hui caractérisés morphologiquement, géochimiquement et minéralogiquement.

Dans de telles conditions, le but essentiel des recherches consiste à essayer de reproduire *expérimentalement* les différents types géochimiques de décomposition ou *au moins*, dans le premier stade du travail, UN de ces types. Puis, en faisant varier systématiquement chacun des facteurs intervenant dans l'expérience fondamentale, on pourra espérer préciser le rôle effectif des uns et des autres dans le développement des phénomènes et établir ainsi les « limites expérimentales » de l'apparition de tel ou tel processus.

Or, le choix de l'extracteur Soxhlet convient particulièrement bien à ce but global (*exception faite des éléments biotiques*), puisqu'il permet la mise en œuvre d'un ensemble de conditions déterminées grâce aux divers paramètres expérimentaux que l'on peut faire varier dans un large intervalle et *indépendamment* les uns des autres :

1) les caractéristiques liées à la dynamique de l'eau, que l'on appellera par la suite *hydrodynamiques*, sont faciles à modifier ; il suffit en effet de régler le chauffage du ballon pour obtenir des « précipitations » plus ou moins abondantes.

2) Les caractéristiques *thermiques* dépendent avant tout de l'importance des réfrigérants condenseurs. D'ailleurs, si l'on veut travailler à très basse température, il est aisé de modifier légèrement les appareils, comme nous le verrons plus tard.

3) Les caractéristiques *physicochimiques* des solutions de lessivage peuvent aussi être dirigées très facilement : l'extracteur utilisé dans les conditions normales en présence d'air (fig. 1) permet un lessivage des roches par de l'eau distillée, c'est-à-dire en conditions neutres et oxydantes. Mais, il suffit d'adapter une tubulure sur le réfrigérant pour obtenir la circulation permanente d'un courant gazeux déterminé (fig. 3).

On aura ainsi un lessivage acide, si l'on fait circuler CO_2 (atmosphère inerte) ou H_2S (atmosphère réductrice) et on pourrait de la même façon obtenir une altération à l'eau pure en présence d'autres atmosphères contrôlées : oxygène, azote, hydrogène par exemple.

Enfin, il est possible de faire intervenir directement un certain nombre de réac-

tifs chimiques *non gazeux* en procédant par exemple à une distillation continue de leurs solutions, qui sont alors disposées à l'intérieur même du ballon récepteur. Dans cette éventualité, le choix des agents d'altération est naturellement limité à ceux dont la tension de vapeur est suffisamment élevée à la température de 100° C (NH_3-HCl-acides formique, acétique...)

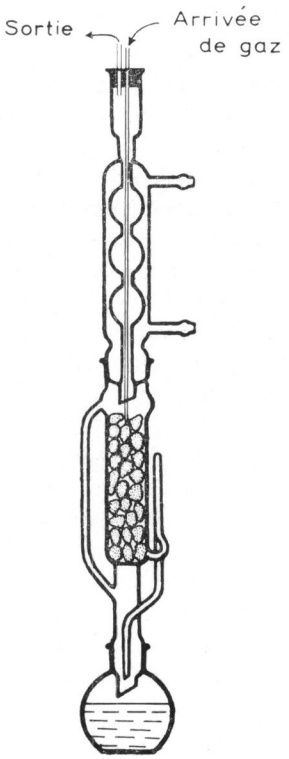


FIG. 3

4) Quant aux caractéristiques *pétrographiques* des matériaux soumis à l'altération expérimentale, ils peuvent être les plus divers puisqu'il est aisé de disposer n'importe quel type de roche massive dans le manchon extracteur. Nous nous sommes bornés ici à l'étude de l'altération des roches éruptives, c'est-à-dire de matériaux constitués de minéraux endogènes (*) ou primaires, instables généralement dans les conditions exogènes. C'est le cas le plus simple, mais en même temps le plus typique, si l'on veut envisager convenablement le problème des *néogenèses* pédologiques.

***

En se basant sur les considérations précédentes, on a finalement été amené à diviser les travaux de laboratoire en trois groupes de recherches :

— Dans le Ier groupe, nous avons envisagé l'utilisation de l'extracteur dans ses conditions habituelles : circulation relativement intense d'eau pure au contact

de l'air et en présence d'une température de l'ordre de 70°C. C'est l'ARCHÉTYPE EXPÉRIMENTAL de l'étude. Le but essentiel de cet essai consistait à explorer le domaine expérimental et à vérifier qu'il était possible de reproduire au laboratoire, dans un laps de temps raisonnable, un des grands processus d'altération que l'on rencontre généralement à la surface du Globe. Comme on a opéré sur diverses roches cristallines, le rôle passif joué par les caractéristiques *pétrographiques* des matériaux pourra en même temps être examiné.

— Dans le 2e groupe on fera agir, en présence des conditions de lessivage et de température déjà utilisées dans l'expérience fondamentale, un certain nombre de réactifs chimiques (CO_2, H_2S, acide acétique), de façon à préciser le rôle joué par les facteurs strictement *physicochimiques* au cours de la décomposition des roches.

— Enfin, dans le 3e groupe, on reprendra les essais à l'eau pure, mais en opérant à des températures ou à des intensités de lessivage beaucoup moins élevées. Il s'agira alors d'apporter quelques données sur l'influence que peuvent avoir les conditions *hydrodynamiques* et *thermiques* dans le développement des phénomènes d'altération.

3. Structure générale de l'étude.

Le travail sera exposé en trois parties :

I. LES PHÉNOMÈNES D'ALTÉRATION DANS L'ARCHÉTYPE EXPÉRIMENTAL. Cette partie comprend exclusivement les données qui résultent de l'expérience fondamentale.

II. LES PHÉNOMÈNES D'ALTÉRATION EN PRÉSENCE DE CONDITIONS VARIÉES. Elle est constituée par l'étude des résultats obtenus au cours des *autres* essais où l'on a provoqué, au départ, une variation dans les caractéristiques, soit physicochimiques, soit hydriques, soit enfin thermiques.

III. LE BILAN GÉNÉRAL DE L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE. C'est la partie qui est consacrée aux éléments synthétiques et aux conclusions générales des recherches.

***

Les deux premières parties relèvent strictement du domaine expérimental. Cependant, il s'est avéré impossible, étant donné le nombre et la diversité des éléments recueillis au cours des essais successifs, de se limiter pour chacun d'eux à un simple exposé des faits expérimentaux, complètement dépouillé de toute tentative d'interprétations. Il n'y aurait eu alors aucun raccordement entre les différentes expériences et l'ensemble du travail aurait manqué d'unité. Il a donc semblé plus opportun de tirer parti aussitôt de certains renseignements apportés par chacun des essais et d'avoir ainsi immédiatement une idée de la tendance évolutive provoquée. De ce fait, on a été conduit à procéder à des comparaisons systématiques, soit d'essai à essai afin de mettre en évidence les points nouveaux résultant de l'expérience en cours (rôle de tel ou tel facteur par exemple), soit par rapport au milieu naturel pour situer le phénomène reproduit au laboratoire par rapport au phénomène réel. C'est ce qui explique la série de conséquences relevant, soit du domaine « pédologique », soit du domaine « sédimentologique », qui apparaissent ainsi au fur et à mesure de l'étude.

PREMIÈRE PARTIE

LES PHÉNOMÈNES D'ALTÉRATION DANS L'ARCHÉTYPE EXPÉRIMENTAL ACTION DE L'EAU PURE

« L'eau est un composé chimique qui joue dans l'écorce terrestre un rôle tout à fait exceptionnel... (Son) action destructive sur les édifices moléculaires des silicates — dans les milieux vadoses (biosphère) — est un fait d'observation incontestable. »

W. VERNASKY.
La Géochimie, 1924.

CHAPITRE PREMIER

CONDITIONS GÉNÉRALES DES ESSAIS

Il est nécessaire tout d'abord de bien définir les divers éléments qui constituent le modèle expérimental en précisant notamment :

— la nature des roches soumises à l'altération

— les caractéristiques hydriques, thermiques et physicochimiques du cycle expérimental.

1. Paramètres pétrographiques

a) Choix des types de roches

Si les roches endogènes, qui couvrent 25 p. 100 environ de la surface du Globe, semblent extrêmement variées dans leur structure et leur composition, les types fondamentaux sont néanmoins assez restreints. On peut en effet constater, en nous bornant à l'examen de la séquence **alumineuse** (qui est de loin la plus importante), que :

— 80 p. 100 des roches plutoniques à structure grenue sont des *Granites* ;

— et 98 p. 100 des roches volcaniques à structure microlitique sont des *Basaltes*.

Les deux roches les plus fréquentes et les plus typiques sont donc en même temps les plus différenciées du point de vue de la composition chimique. Aussi en choisissant un matériel granitique (pôle acide) et un basalte compact (pôle basique), on disposera des deux termes *extrêmes* de la classification générale des roches éruptives alumineuses. Or c'est là un point de départ essentiel pour l'étude expérimentale de l'altération géochimique.

Mais il existe, entre ces deux pôles, une série de types intermédiaires. Comme il était difficile de les étudier tous simultanément, on a été ainsi amené à en choisir un qui soit réellement caractéristique. La lave de Volvic, par sa composition chimique *moyenne* (trachyandésite) et par sa structure spéciale de lave scoriacée nous a semblé répondre à ces conditions.

Ainsi le choix des matériaux endogènes soumis aux traitements de laboratoire a été restreint à deux roches fondamentales : Granite — Basalte, auxquelles un Trachyandésite a été ajouté comme élément intermédiaire.

b) Étude pétrographique des échantillons

[tableaux **1**, **2** et **3**]

1) *Granite.*

Macroscopiquement, c'est un granite à biotite commun, de teinte grise et à structure équigranulaire. Mais, au microscope polarisant, il apparaît nettement que les plagioclases sont plus abondants que l'orthose, de telle sorte que du point de vue de la pétrographie systématique on aurait affaire plus exactement à une GRANODIORITE. Les plagioclases sont représentés par de l'oligoclase subautomorphe présentant les macles de l'albite et du péricline. Des myrmékites sont en outre disposées au contact entre les plagioclases et les feldspaths potassiques. La biotite est assez abondante : elle se présente en lamelles subautomorphes et même automorphes, dont la dimension est voisine de celle des grains de quartz et de feldspaths (cliché I). De plus, elle est uniformément répartie dans toute la masse. La roche est ainsi homogène minéralogiquement et granulométriquement.

A partir de l'analyse chimique totale (tabl. 1) on peut calculer la composition

TABLEAU I

Roche	Granite	Trachyandésite	Basalte
SiO_2	67,70	57,00	43,55
Al_2O_3	14,42	19,30	11,95
TiO_2	0,60	1,50	4,50
Fe_2O_3	0,92	3,85	5,55
FeO	4,80	2,15	8,60
MnO	0,06	0,20	0,21
MgO	1,87	4,50	8,50
CaO	2,25	4,45	11,10
Na_2O	3,24	4,00	2,70
K_2O	4,00	2,50	1,65
P_2O_5	traces	0,40	0,45
H_2O^+	0,60	0,30	1,40
H_2O^-	0,09	0,05	0,22
Total	100,56	100,20	100,38
SiO_2/Al_2O_3	8,2	5,1	6,4
Densité apparente	2,50	2,15	3,00
Susceptibilité magnétique massique χ (10^{-6} u.e.m. CGS/g)	29	1450	1800

virtuelle et préciser les paramètres magmatiques (tabl. 2). Ceux-ci caractérisent un matériel LEUCOCRATE. Le coefficient *Qz* de Niggli est de 85,5 ; compris entre 12 et 100, il correspond donc à une roche **acide**.

TABLEAU 2

Roche	Composition minéralogique virtuelle (%)		Paramètres de Niggli
Granite	Quartz ..... 22,6 Orthose ..... 23,9 Albite ..... 27,2 Anorthite ..... 9,1 Corindon 0,6	Sal 83,4	al = 35,3 fm = 31,2 ca = 9,9 alk = 23,6
	Hypersthène..... 11,7 Magnètite..... 1,4 Ilménite 1,2 97,7	Fem 14,3	Si = 280 Qz = 85,5
	(I) II. 4. 2. 3		
Trachyandesite	Quartz ..... 9,3 Orthose ..... 14,5 Albite ..... 34,2 Anorthite ..... 18,7 Corindon 3,1	Sal 79,8	al = 34,2 fm = 35,0 ca = 14,3 alk = 16,4
	Hypersthène..... 11,3 Magnétite..... 2,5 Ilménite ..... 2,9 Hèmatite ..... 2,1 Apatite 1,1 99,7	Fem 19,9	Si = 171 Qz = 5,4
	II. (4) 5. 3. 4.		
Basalte	Orthose ..... 9,5 Albite ..... 12,1 Anorthite ..... 15,8 Néphéline..... 5,7	Sal 43,1	al = 15,0 fm = 51,2 ca = 25,4 alk = 8,4
	Diopside ..... 31,4 Olivine ..... 8,1 Ilménite ..... 9,5 Hématite ..... 8,0 Apatite 1,1 101,2	Fem 58,1	Si = 93 Qz = — 39,0
	III'. 6. 4. 4 [2'. 2. 2 (3). 2 (3)]		

Une composition minéralogique approchée peut être déterminée aisément : on forme tout d'abord de l'Ilménite avec TiO_2 et de la Magnétite avec Fe_2O_3 ; on calcule ensuite la teneur en Biotite, à partir de la formule habituelle, en plaçant l'ensemble des éléments Mg, Mn et le reste de Fe^{II} dans la couche octaédrique. Le potassium restant sert à former de l'Orthose, puis avec Na_2O, CaO et le reste d'Al_2O_3, on constitue le plagioclase. On arrive ainsi à la formule générale : $[Si_{3,68}\ Al_{0,32}]\ O_8Na_{0,68}Ca_{0,32}$, qui correspond bien à une composition d'Oligoclase. Enfin, le supplément de silice est mis sous forme de Quartz. De cette façon, on arrive au total de 98,0 p. 100. En ramenant à 100, on obtient alors la composition minéralogique telle qu'elle est indiquée dans le tableau 3.

TABLEAU 3

Roche		Granite (%)		Trachyandésite (%)		Basalte (%)	
Constituants minéraux		Quartz	29,4	Quartz	6,8	Sanidine	9,5
		Orthose	14,8	Sanidine	14,5	Labrador	35,5
		Oligoclase	37,1	Oligoclase	47,0	AugiteTi	38,0
		Biotite	16,0	Hornblende ...	28,1	Olivine	12,9
		Magnétite	1,4	Magnétite	3,0	Magnétite	3,0
		Ilménite	1,3				
Indices Jung-Brousse	Sat.	32,8		8,7		0	
	Col.	18,7		31,1		55,1	
	Felds.	28,5		23,5		21,0	

$$\text{Sat} = \frac{Q}{Q + F} \times 100 \text{ (Indice de Saturation)}$$

$$\text{Col} = 100 - (Q + F) \text{ (Indice de Coloration)}$$

$$\text{Felds} = \frac{\text{F. alcalins}}{\text{Feldspaths}} \times 100 \text{ (Indice feldspathique)}$$

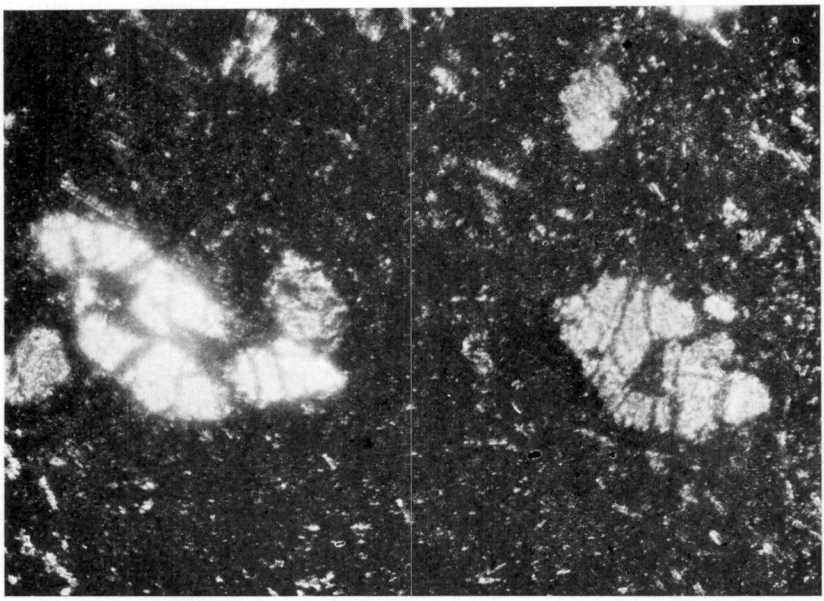
On peut finalement déterminer les indices de Jung, qui indiquent bien une roche leucocrate (Indice de coloration compris entre 10 et 40) et fortement quartzique.

2) *Basalte.*

C'est un basalte des plateaux typique : compact, aphanitique et de couleur noire ébène. Le microscope met en évidence les microlites d'un plagioclase basique de type labrador, des granules d'augite titanifère violette et enfin des phénocristaux craquelés d'olivine, le tout flottant dans une pâte vitreuse brunâtre (cliché II). Les minéraux accessoires sont constitués par de la magnétite et de l'apatite.

Les paramètres magmatiques déterminés à partir de la composition virtuelle (tabl. 2) caractérisent un matériel MÉSOCRATE. Quant au coefficient *Qz* de Niggli, il est de — 39 ; compris entre — 50 et — 12, il indique donc bien une roche **basique**.

CLICHÉ I. — *Granite à biotite (Roche saine)* [L. P] (× 35)



CLICHÉ II. — *Basalte (Roche saine)* [L. P] (× 85)
On peut noter les phénocristaux d'olivine craquelés.

La composition minéralogique approchée peut être déterminée comme dans le cas précédent. Après avoir fait de la Magnétite, de la Sanidine et du Labrador, on calcule le pyroxène en diopside à partir de la quantité de CaO restant. Puis on passe à l'Augite titanifère, en déduisant de la quantité de SiO_2 ainsi calculée, le titane et le reste d'alumine. Ensuite, avec la silice, MgO et FeO restant, on constitue de l'Olivine. Si l'on admet une répartition équivalente de Mg et Fe^{II} dans l'augite et l'olivine, on arrive alors à la constitution minéralogique reproduite dans le tableau 3. Les indices de Jung indiquent aussi une roche holofeldspathique et mésocrate (indice de coloration = 55,1, soit compris entre 40 et 60).

3) *Lave de Volvic.*

C'est le matériel volcanique classique de la coulée de la Nugère : vacuolaire, scoriacé (porosité 9,5 p. 100) et de teinte gris-brun. Au microscope (clichés III et IV), on note la présence de microlites d'oligoclase et de sanidine englobés dans une mésostase vitreuse qui contient également des grains de hornblende brune, des petits paquets de magnétite et subsidiairement un peu d'olivine.

Du point de vue de la Pétrographie systématique, la présence de feldspath potassique en fait un TRACHYANDÉSITE. Les paramètres magmatiques (tabl. 2) le classent d'ailleurs parmi les roches LEUCOCRATES pauvres en Quartz. Le coefficient *Qz* de Niggli est de 5,4, c'est-à-dire compris entre — 12 et + 12 ; il correspond donc à une roche **neutre**.

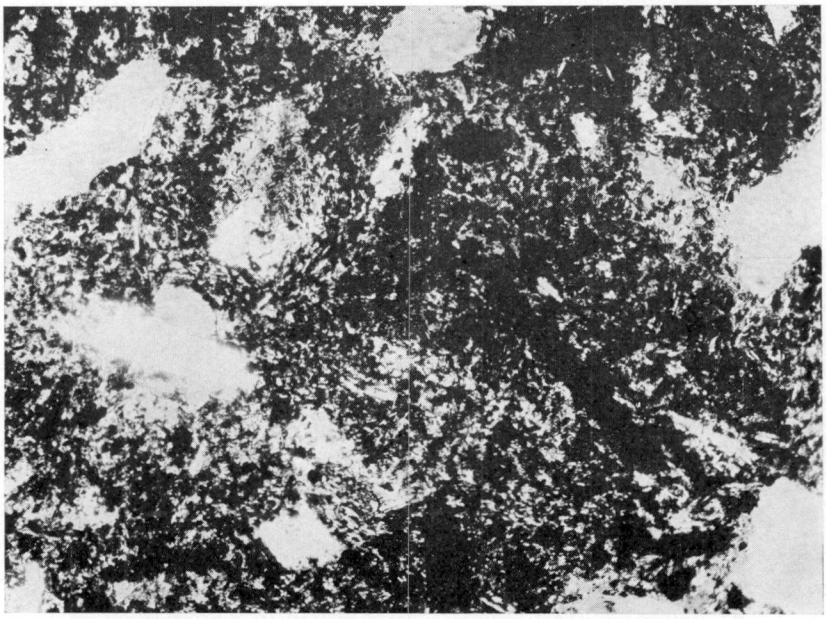
En appliquant la méthode indiquée précédemment, on peut déterminer la composition minéralogique approchée. On constitue tout d'abord la Magnétite, puis la Sanidine et l'Albite d'après les valeurs en K_2O et Na_2O. Ensuite on détermine la Hornblende brune à partir de la formule générale des Hastingites (la haute teneur en Al_2O_3 de la roche indiquant une amphibole hyperalumineuse). Enfin avec le reste de CaO, on constitue de l'Anorthite. Le supplément de SiO_2 est laissé alors sous forme de silice libre. On arrive ainsi à un total de 99,4 p. 100, avec un plagioclase constitué par 85 albite et 15 anorthite, c'est-à-dire correspondant bien au type oligoclase (tabl 3).

***

En conclusion, les caractéristiques fondamentales des 3 types de roches retenus pour l'archétype expérimental se présentent de la façon indiquée succintement dans le tableau récapitulatif 4.

TABLEAU 4

Roche		Granite	Volvic	Basalte
Composition chimique	Paramètres magmatiques-Indice de coloration (Jung)	leucocrate	leucocrate	mésocrate
	Coefficient Qz de Niggli	Roche **acide**	Roche **neutre**	Roche **basique**
Structure pétrographique		Grenue équigranulaire	microlitique scoriacée	microlitique compacte

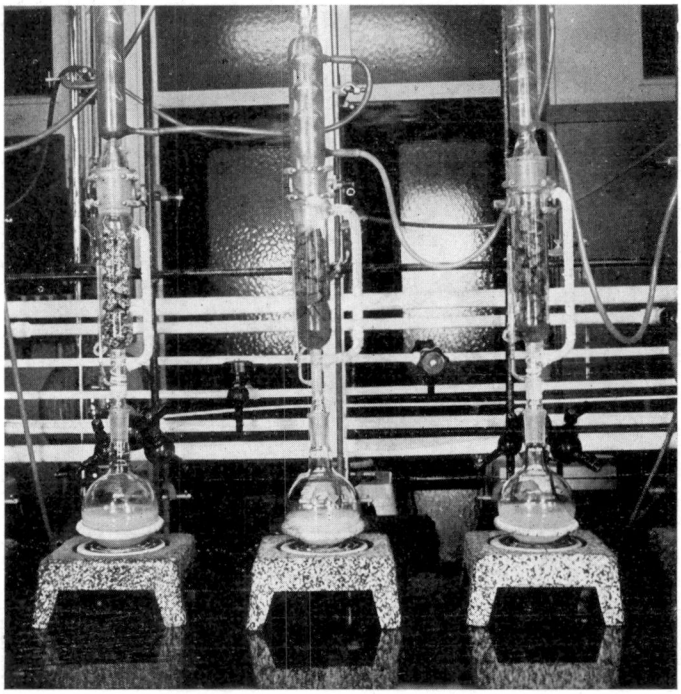


CLICHÉ III. — *Lave de Volvic* (*Roche saine*) [L. N] (× 85)
Aspect général montrant les diverses vacuoles

CLICHÉ IV. — *Lave de Volvic* (*Roche saine*) [L. N] (× 500)
Baguette d'oligoclase au sein de la mésostase vitreuse et vacuolaire

c) Mise en place des matériaux dans les appareils extracteurs

Les différentes roches sont débitées en fragments de taille sensiblement égale et correspondant à un poids moyen de 10 grammes. Ces fragments sont brossés énergiquement, puis lavés sous un jet d'eau courante afin d'éliminer toutes les particules



Cliché V. — *Dispositif expérimental en cours de fonctionnement*

fines qui pourraient provenir du broyage initial. Ils sont ensuite séchés, puis pesés avant d'être entassés régulièrement dans le manchon extracteur qu'on remplit *en totalité* jusqu'à son niveau supérieur (1) (fig. 2 et cliché V). Enfin, on laisse couler la

TABLEAU 5

Roche	Granite	Volvic	Basalte
Poids total des fragments (g).....	200	215	300
Nombre de fragments	27	21	27
Poids *moyen* d'un fragment (g).....	7,5	10,2	11,0
Capacité de rétention de la zone phréatique...	60 cm^3	100 cm^3	90 cm^3

(1) Les dimensions des Soxhlets utilisés sont :
Diamètre manchon : 45 mm.
Hauteur totale du manchon : 160 mm.
Hauteur niveau du siphon : 120 mm.

quantité suffisante d'eau dans l'appareil de façon à amorcer le siphonage : on détermine ainsi la capacité de rétention de la zone phréatique, c'est-à-dire le volume d'eau écoulé à chaque vidange.

Les données, qui correspondent à chaque type de roche dans l'archétype expérimental, sont alors présentées dans le tableau 5.

2. Caractéristiques du cycle expérimental

L'analyse systématique des diverses observations relatives aux phénomènes d'altération dans le milieu naturel, fait ressortir deux points qui sont essentiels lorsqu'on examine le problème dans un but expérimental :

— Il existe une relation incontestée entre les caractéristiques « climatiques » et l'intensité des phénomènes d'altération chimique. On a en effet constaté depuis longtemps que les processus de décomposition étaient toujours beaucoup plus importants dans les régions intertropicales, c'est-à-dire dans les zones où la pluviométrie est abondante et la température relativement élevée. Aussi a-t-on été logiquement amené à penser que le drainage intense par les eaux de pluie en climats chauds favorisait les phénomènes d'altération.

— Cependant, comme nous l'avons déjà constaté au cours de l'Introduction générale, même dans les conditions climatiques les plus agressives, les processus de décomposition sont encore extrêmement lents à l'échelle d'une vie humaine. Il était donc nécessaire de les accélérer pour pouvoir aborder le problème *in vitro*.

***

On a été ainsi conduit, dans cette étude expérimentale, non seulement à simuler les conditions « tropicales » mais encore à les *amplifier*. A cet effet, on a utilisé l'extracteur Soxhlet à son rythme *maximum* en disposant le ballon réservoir, contenant 300 cm^3 d'eau permutée, sur un réchaud électrique de bonne puissance ; la circulation cyclique obtenue dans ces conditions a donc été très rapide (2,5 litres par jour). Corrélativement toute une série de paramètres, qui constituent en fait les *facteurs* de l'altération expérimentale, étaient alors réalisés dans l'appareil.

a) Données « climatiques » artificielles

1) *Température.*

La température de l'eau de lessivage dans l'archétype expérimental reste pratiquement *constante* tout le long de l'essai ; elle oscille autour de 65-70°C.

C'est là une valeur qui n'est jamais atteinte même dans les zones les plus chaudes du Globe terrestre (maximum absolu + 56,6°C dans la Vallée de la Mort aux U. S. A.). Par contre, des températures de cet ordre de grandeur ont été reconnues à la surface du sol pendant l'insolation diurne dans les régions intertropicales : 80°C à Java [E. C. Mohr (1944)], 70°C en Côte-d'Ivoire [N. Leneuf (1959)], 54°C en Guinée [J. d'Hoore (1954)]

2) *État hygrométrique.*

L'humidité relative dans le manchon extracteur est évidemment voisine de la saturation. La capacité hygrométrique de l'air est donc représentée par la pression de vapeur saturante. Pour 70°C, cette pression est de 234 mm de mercure, soit 0,32 atmosphère.

A la surface du Globe, l'humidité absolue est maxima dans les régions intertropicales et pratiquement constante dans les zones équatoriales. Mais, elle ne représente, pour une température moyenne de 25°C, que 23 mm de mercure, c'est-à-dire environ 10 fois moins que dans le cas du dispositif expérimental.

3) *Pluviosité et conditions de drainage.*

La pluviosité expérimentale peut être caractérisée comme dans le milieu naturel par les trois notions classiques d'abondance, de répartition et d'intensité.

Total pluviométrique journalier P. — Il représente dans le Soxhlet, où la circulation quotidienne est de 2,5 litres, une lame d'eau d'environ 1 500 mm. C'est là une valeur considérable, puisque pour une région équatoriale abondamment arrosée [JALUIT (îles Marshall) — Pluviométrie annuelle : 4 500 mm], on arrive à un total journalier moyen de 12,5 mm. Des chiffres de cet ordre peuvent néanmoins se rencontrer quelquefois à la surface du Globe : Il a plu en 24 heures par exemple, 1 168 mm à Baguio (Phillipines) le 14 juillet 1911 et 1 036 mm à Tcherapundji (Indes) le 14 juin 1876.

Régime de la pluviosité. — Dans le Soxhlet, les « précipitations » sont *continues et constantes pendant toute la durée des essais.* Il n'existe pas à l'heure actuelle sur la Terre de régions, aussi humides soient-elles, marquées par une telle uniformité de la pluviomètrie. Dans la plupart des cas, les pluies sont concentrées pendant une partie de l'année : c'est la saison humide par opposition à la saison sèche areique [Climat tropical fondamental — Ch. PÉGUY (1961)]. Il existe bien, cependant, des régions où la saison des pluies s'étale sur *toute* l'année : c'est le cas du régime ÉQUATORIAL OCÉANIQUE tel qu'il est réalisé dans les îles de la Polynésie. [cf. Abaque hydrothermique, figure 4 (1)]. Mais, même dans ce type climatique, la continuité est loin d'être réalisée puisqu'il ne pleut au maximum que pendant 240 jours par an, soit 2 jours sur 3. De plus, les précipitations ne tombent, au cours des journées pluvieuses que pendant *quelques heures*, de telle sorte qu'elles n'occupent dans l'année que 5 p. 100 du temps [P. BIROT (1959)]. Ceci nous amène donc à considérer l'intensité horaire de la pluviosité.

Intensité horaire. — Elle représente en moyenne 62 mm par heure dans le dispositif expérimental. C'est là une valeur relativement élevée par rapport à un crachin (1 mm/h) et même par rapport à la valeur moyenne caractérisant les régions équatoriales insulaires (11 mm/h aux îles Marshall). Elle se rapprocherait néanmoins des intensités horaires obtenues dans les climats tropicaux à paroxysmes pendant les mois humides (cas de Konakry en Guinée, où la pluviométrie des deux mois de juillet et août représente 2 500 mm.) Mais, elle est loin d'atteindre les valeurs instantanées recueillies pendant certaines averses exceptionnelles (1 200 mm/h).

(1) Le mode de représentation est décrit dans l'annexe III.

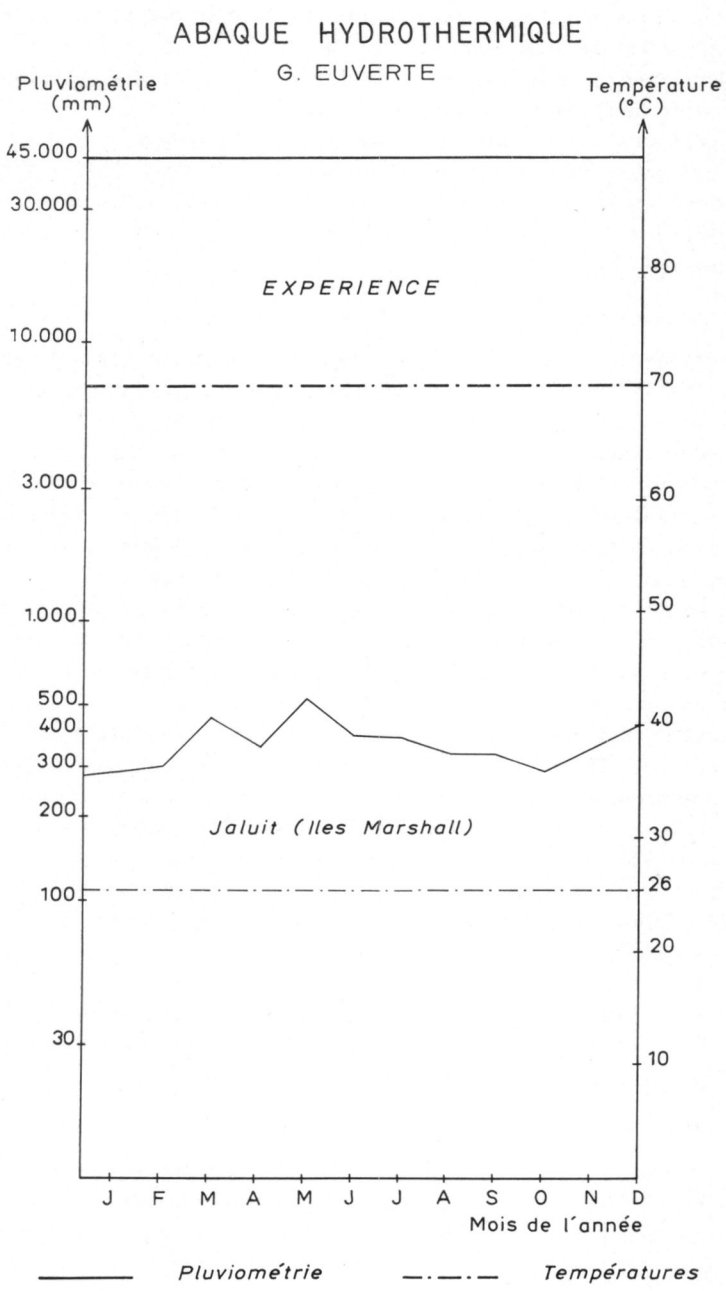

ABAQUE HYDROTHERMIQUE
G. EUVERTE
Pluviométrie (mm)
Température (°C)
45.000
30.000
10.000
3.000
1.000
500
400
300
200
100
30
80
70
60
50
40
30
26
20
10
EXPERIENCE
Jaluit (Iles Marshall)
J F M A M J J A S O N D
Mois de l'année
Pluviométrie
Températures

FIG. 4

***

En résumé, les caractères essentiels qui affectent le paramètre pluviométrique dans les expériences de laboratoire sont :

— l'**abondance** et l'**intensité** par rapport aux valeurs les plus favorables que l'on peut rencontrer dans les zones intertropicales.

— la **continuité** et la **constance**, alors que dans le milieu naturel les précipitations sont généralement discontinues et variables.

C'est donc, en alliant *l'uniformité* du climat équatorial océanique à *l'intensité* du climat tropical à paroxysmes, qu'on pourrait obtenir la meilleure représentation du régime climatique expérimental.

Conditions de drainage.

Du point de vue des phénomènes d'altération, ce n'est pas tellement le total pluviométrique P tombé en un point donné, qui est important à considérer, mais plutôt la quantité d'eau D_r qui est réellement susceptible de s'infiltrer et de circuler au contact des minéraux. Or dans le milieu naturel, cette valeur est toujours inférieure à P ; la différence $P - D_r = E$ représentant la quantité d'eau évaporée ou mieux évapotranspirée dans l'atmosphère. Comme cette dernière dépend de la température, la valeur du drainage est aussi fonction de la température. A titre d'exemple on peut reprendre le cas des îles Marshall dans le Pacifique [P = 4 500 mm/an et $\theta = 26^{o}C$]. L. TURC [1] évalue l'évaporation réelle à 1 300 mm, soit 30 p. 100 environ des précipitations. La quantité d'eau susceptible de drainer sous ce climat pourtant *privilégié* ne représente donc que les 2/3 du total pluviométrique, soit 3 200 mm environ par an et 9 mm/jour.

Par contre, dans l'extracteur Soxhlet, l'eau de condensation est entièrement drainée et évacuée, de telle sorte que $P = D_r$ et que D_r est *indépendant* de la température. Les conditions expérimentales sont donc encore plus favorables à une intense altération qu'on pouvait le penser à priori, puisqu'elles associent une température élevée à un DRAINAGE abondant. L'intensité horaire pluviométrique permet ainsi de déterminer l'intensité horaire du drainage, c'est-à-dire la VITESSE DE L'INFILTRATION. Comme il est indiqué dans le tableau 6, celle-ci est de 62 mm/h au laboratoire alors qu'elle n'est que de 8 mm/h en régime équatorial océanique ; elle est donc environ 8 fois plus élevée.

Ainsi, **permanence** du drainage et **rapidité** de l'infiltration au sein d'une ambiance chaude sont les caractéristiques majeures de l'altération des roches dans le dispositif expérimental.

***

Enfin, il est nécessaire de préciser, dans ce paragraphe, les conditions particulières de l'évolution au sein de la zone de fluctuation phréatique. Dans cette zone en effet, les roches passent alternativement par une période atmosphérique où l'évo-

(1) L. TURC examinant la répartition mensuelle des pluviosités et des températures (fig. 4) estime que les conditions climatiques de ces îles sont telles que l'évaporation réelle est très proche de l'évapotranspiration potentielle. Il évalue alors celle-ci d'après sa formule mensuelle : $ET_{P(mm/mois)} = 0{,}40 \frac{\theta}{\theta + 15} (Ig + 50)$, θ étant la température mensuelle moyenne et Ig la radiation globale moyenne en petites calories par cm^2 de surface horizontale et par jour. [Cf. L. TURC (1961)].

lution résulte d'un drainage continu et une période phréatique où la décomposition a lieu au contact des eaux d'altération.

TABLEAU 6

Données climatiques				Jaluit (îles Marshall)	Archetype expérimental
Température annuelle moyenne			θ°C	27°	70°
Humidité atmosphérique			F (mm Hg)	26,5	234,0
Pluviométrie – Drainage	Abondance journalière		P*mm*	12,5	1 500
			D*mm*	9,0	1 500
	Répartition	Nombre de jours de pluie dans l'année	N	240	365
		Temps occupé par la pluie en % de l'année	t %	5	100
	Intensité horaire	Intensité pluviométrique	I_P mm/h	11	62
		Vitesse du drainage	V*d* mm/h	8	62

La durée totale de chacune des 2 phases, exprimée en p. 100 du temps et pour un fragment donné de cette zone, dépend naturellement de la position de ce dernier dans l'extracteur (fig. 5). Ainsi, la hauteur du fragment par rapport au fond du manchon permet de déterminer directement la durée de la phase *atmosphérique* : $P_A = \frac{L}{H} \times 100$

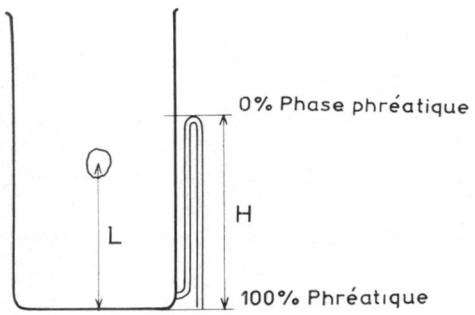


FIG. 5

Par exemple, si la roche est au niveau L = 90 mm, comme la hauteur jusqu'au niveau du siphon est de 120 mm, la valeur de P_A sera de 75 p. 100 ; la durée phréatique dans ce cas représentera donc 25 p. 100 du temps.

On a ainsi une gamme continue de modes d'altération depuis l'évolution purement phréatique (100 p. 100) jusqu'à l'évolution entièrement atmosphérique (au-dessus du niveau du siphon).

Il est possible en outre de préciser le rythme de la succession des 2 phases pour tous les modes d'altération intermédiaires. C'est un rythme *périodique* qui dépend essentiellement de la durée totale d'un cycle dans chaque appareil. Ainsi, le nombre de siphonages quotidiens étant de 25 pour le Soxhlet « Volvic », 28 pour le Basalte et 41 dans le cas du Granite, l'alternance se reproduit donc, dans les expériences, respectivement toutes les 58, 51 et 35 minutes.

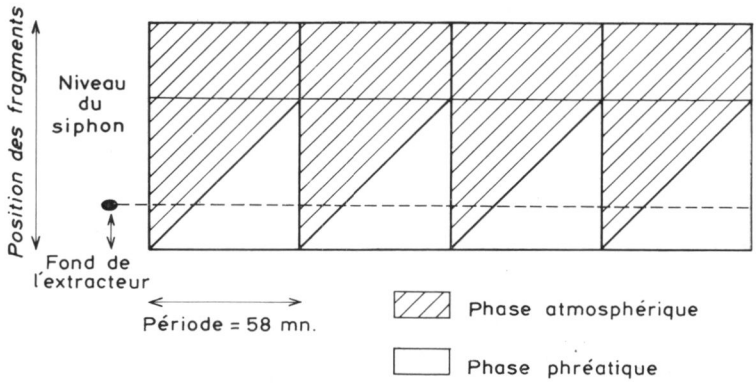


FIG. 6

La figure 6 représente schématiquement (à titre d'exemple)les caractères particuliers de l'évolution pour chaque fragment du Soxhlet « Volvic » suivant sa position dans l'extracteur.

b) DONNÉES PHYSICO-CHIMIQUES

1) *Composition de l'atmosphère.*

La capacité hygrométrique étant de 234 mm de mercure à 70°C, la pression partielle de l'air représente 530 mm, soit environ 0.7 atmosphère. La teneur en oxygène de l'atmosphère du Soxhlet est dans ces conditions de 2,7 mg/l et la teneur en CO_2 de 0,12 mg/l, soit respectivement 3,2 et 4 fois *moins* que la teneur normale à 20°C [oxygène = 8.75 mg/l — CO_2 = 0,52 mg/l]

L'atmosphère expérimentale est donc moins riche en Oxygène et en Gaz carbonique que l'air ordinaire.

2) *Caractéristiques de l'eau de condensation.*

L'ionisation de l'eau caractérisée par le coefficient de dissociation K augmente avec la température. Dans l'archétype expérimental, elle est ainsi 10 fois plus élevée qu'à 20°C et 80 fois plus qu'à 0°C. Le pH de *neutralité*, qui est de 7,0 à 23°C, passe donc théoriquement à 6,4 dans le cas des essais [R. PIOGER (1955)].

Les teneurs de l'eau de condensation en gaz dissous ont été aussi déterminées (modes d'évaluation décrits dans l'annexe II) ; elles sont rapportées avec d'autres

valeurs dans le tableau 7. On constate ainsi que l'eau de condensation obtenue en Soxhlet est beaucoup plus **pure** que l'eau de pluie naturelle ; de ce fait, elle est donc plus proche de la neutralité, puisqu'elle contient environ 4 fois moins de CO_2, et en même temps moins oxygénée (sans être néanmoins complètement désaérée).

TABLEAU 7

Gaz dissous (mg/l)	Azote	Oxygène	CO_2
Eau saturée à 20° C.....	19,25 mg/l	44,5 mg/l	1 724 mg/l
Eau atmosphérique naturelle à 20° C	15,25 mg/l	9,15 mg/l	0,57 mg/l
Eau de condensation en Soxhlet (70° C)	5,8 mg/l	3,8 mg/l	0,12 mg/l

c) Conclusion

L'examen détaillé des différents paramètres réalisés dans l'expérience fondamentale montre tout d'abord que le milieu artificiel du Soxhlet évoque approximativement une ambiance naturelle **tropicale**. Mais le dispositif utilisé permet de plus de travailler *en permanence* dans les conditions les plus favorables aux phénomènes d'altération (continuité et régularité des régimes climatiques) et même d'amplifier les facteurs d'intensité qui caractérisent ces climats (température, vitesse de drainage, ionisation de l'eau...)

Dans de telles conditions, on a donc de bonnes raisons de supposer que l'altération des diverses roches pourra être assez rapidement obtenue au cours des essais de laboratoire.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE L'ALTÉRATION EXPÉRIMENTALE EXAMEN DES RELIQUATS DE LA DÉCOMPOSITION

INTRODUCTION

Après avoir disposé les fragments des trois types de roches dans les manchons-extracteurs (comme cela a été indiqué précédemment) et versé 300 cm³ d'eau permutée dans les ballons-réservoirs, l'expérience a été mise en marche. A partir de ce moment, le dispositif a fonctionné d'une manière *continue*, mis à part les brefs arrêts nécessaires aux opérations de contrôle. Simultanément un extracteur TÉMOIN [T_1] a fonctionné **à vide** pendant l'essai de façon à évaluer les quantités d'éléments qui, dans les mêmes conditions, pouvaient provenir de l'attaque du verre pyrex constituant les Soxhlets.

***

La détermination du pH des eaux d'extraction *au moment du siphonage* a été réalisée systématiquement. Le pH était mesuré après refroidissement des solutions jusqu'à la température ambiante à l'abri de l'air. Les différentes valeurs obtenues sont consignées dans le tableau 8, en même temps d'ailleurs que le pH de l'eau de condensation mesuré dans les mêmes conditions. On peut ainsi constater qu'au début des essais et pendant une période préliminaire relativement courte, le pH des eaux de lessivage atteint des valeurs assez élevées. Par la suite, il diminue sensiblement, puis se stabilise même, pour chaque type de roche, autour d'une valeur moyenne caractéristique.

Ces eaux d'extraction, qui transportent la phase migratrice de l'altération, restent *limpides* tout le long des expériences. Mais elles se déversent régulièrement par siphonage dans le récepteur inférieur où les éléments lessivés se concentrent au fur et à mesure. De ce fait, l'eau du ballon-réservoir, qui était pure au départ, devient par la suite nettement *alcaline* (tabl. 8 — pH des lessivats d'accumulation). En même temps, elle se trouble progressivement : d'abord légèrement louche, puis opalescente, elle devient finalement *laiteuse*.

Il est donc incontestable que dans ce type d'expérience, l'extraction « chimique » par épuisement est *rapide* et que la quantité d'éléments entraînés au cours du drainage est *importante*. Dans ces conditions on a été amené, pour maintenir au sein de

TABLEAU 8

Roche	Eau de condensation (mesurée à 20°C)	Eaux d'extraction			Lessivats d'accumulation	
		Période préliminaire	Période ultérieure			
			Oscillations	Valeur moyenne	Oscillations	Valeur moyenne
Basalte.....	6,5	9,0-9,5	7,3-8,0	7,6	9,7-10,5	10,2
Volvic	6,5	9,0-9,5	7,3-7,8	7,3	9,4-10,2	9,8
Granite	6,5	8,6-8,7	6,8-7,2	7,0	8,6-8,8	8,7

l'appareil le rythme initial de l'ébullition, à enlever périodiquement les lessivats concentrés afin de remettre de l'eau pure dans les ballons. Cette opération de transvasement, qui ne gêne en rien le développement des phénomènes d'altération, a été effectuée en général tous les 20 jours, c'est-à-dire chaque fois que le drainage global représentait 50 litres.

***

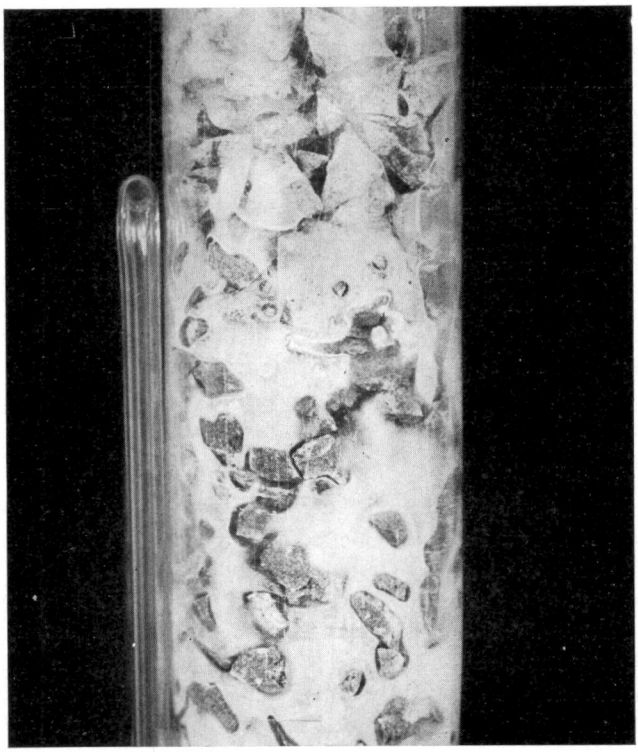
Quant à l'examen de l'évolution macroscopique des roches disposées dans les manchons, il a été effectué régulièrement tout au long de l'expérience :

— **Dans le cas du Basalte et de la lave de Volvic**, c'est-à-dire des 2 roches microlitiques, l'altération s'est traduite visuellement d'une manière identique :

Dans la zone atmosphérique des Soxhlets, on note très rapidement l'apparition d'une pigmentation rouille typique, puis le grossissement régulier de tous les points ferrugineux. Au bout d'un certain temps (3 mois environ), les différents points rouilles se rejoignent complètement, de telle sorte que des faces entières de fragments sont recouvertes par une **croûte ocre** très caractéristique. Mais cette croûte n'est alors développée que sur les parois des fragments où l'on constate en permanence la présence d'un film d'eau ; elle semble donc liée avant tout à un écoulement très lent d'une eau chaude et aérée. Ce n'est que par la suite, lorsque la durée de l'expérience est plus grande (un an environ), que le développement de la pellicule rouille s'étend sur *toute* la surface des fragments de la zone atmosphérique. A partir de là, l'aspect extérieur ne varie plus. Seuls, les examens effectués de temps à autre sur les roches elles-mêmes peuvent montrer alors que la ferruginisation superficielle s'étend régulièrement vers la profondeur.

Dans la zone de fluctuation phréatique, l'évolution macroscopique s'est présentée différemment : au cours de l'expérience, même pour les fragments situés dans le tiers supérieur de la zone, il n'y a *jamais* eu de pigmentation rouille. Les fragments de roches initialement foncés sont devenus uniformément gris-pâle sur toute la

hauteur phréatique. Mais en même temps, des taches blanches sont assez rapidement apparues ça et là *sur la paroi de verre* de l'extracteur en dessous du niveau du siphon (à partir de 350 litres, soit 3 mois environ pour le Basalte et 600 litres, soit 8 mois pour la lave de Volvic). Un spectre de diffraction X effectué alors sur quelques milligrammes a donné dans les deux cas les réflexions caractéristiques de la Gibbsite $Al(OH)_3$. Par la suite, ces taches n'ont cessé de s'étendre (cf. cliché VI), de telle sorte que lors de l'arrêt définitif des essais, le manchon du Soxhlet dans sa partie phréatique était recouvert, comme d'ailleurs l'intérieur du siphon, par une **pellicule blanche quasi-uniforme.**



CLICHÉ VI. — *Essai sur Basalte — Dépôt blanc sur la paroi de verre du manchon-extracteur* (*Gibbsite*)

— **Dans le cas du Granite**, l'évolution macroscopique des fragments a été sensiblement différente.

Au sein de la zone atmosphérique, la ferruginisation est aussi très nette mais *localisée* à l'emplacement des paillettes de biotite et dans les environs immédiats (exsudation et diffusion du fer). Les feldspaths eux restent blancs : petit à petit, ils deviennent ternes et crayeux. Il n'y a donc pas en surface comme dans le cas précédent de croûte ocre homogène mais plutôt un cortex spongieux d'altération superficielle.

Dans la zone de fluctuation, on ne constate pas, au cours de la première phase des essais, de phénomène d'exsudation ferrique sur les micas. Mais ici, au fur et à mesure que l'expérience se prolonge, la ferruginisation a tendance à descendre progressivement vers l'intérieur de la zone phréatique : à la fin, elle atteint même les fragments ne subissant une phase atmosphérique que pendant 40 p. 100 du temps (vide supra— fig. 5). Quant aux feldspaths, leur évolution a été identique à celle de la zone supérieure. Enfin, et contrairement au cas des roches volcaniques, il n'a pas été constaté au cours des essais, de dépôt blanc sur la paroi de verre du manchon phréatique.

***

Le dispositif expérimental a fonctionné en continu pour les 3 types de roches pendant une assez longue période, en sorte que les essais ont été poursuivis même lorsque visuellement on ne constatait plus de signe nouveau dans l'évolution des roches. Mais il était nécessaire que l'altération expérimentale des fragments soit suffisamment profonde pour qu'on puisse envisager une étude complète, chimique et minéralogique, des croûtes de décomposition. Les essais ont ainsi fonctionné pendant 20 mois pour la lave de Volvic, 22 mois pour le Basalte et 26 mois pour le Granite, ce qui représente un *drainage total* de 1 450, 1 600 et 1 950 litres respectivement. Dans le même temps, l'écoulement global a été de 1 350 litres dans le Soxhlet vide qui servait de Témoin (T_1).

***

Les Lessivats d'accumulation, qui représentent la phase migratrice de la décomposition, ont pu être examinés, au cours des expériences, lors des transvasements périodiques du ballon. Par contre, l'étude de la phase résiduelle de l'altération (Reliquat) n'a été abordée qu'après l'arrêt définitif des essais.

Néanmoins, nous envisagerons en premier lieu, l'examen des *Reliquats* obtenus en laboratoire car ils constituent un excellent matériel de recherches. Les trois types de roches seront alors passés en revue dans l'ordre chronologique des arrêts expérimentaux. Ensuite sera abordée, pour les trois essais, l'étude des *Lessivats* globaux.

A la fin du dépouillement général on disposera ainsi d'un certain nombre de données précises sur les deux phases complémentaires de l'altération artificielle.

I. — ESSAI SUR LAVE DE VOLVIC

1. Altération atmosphérique

A la fin de l'essai, l'ensemble des fragments brun-rouille de la zone supérieure du manchon a été retiré de l'extracteur afin de procéder à une série complète d'investigations.

On a examiné tout d'abord la progression interne de l'altération rouille superficielle en sciant un certain nombre de fragments. L'existence de plusieurs enveloppes

superposées et développées à partir de la surface externe a été ainsi mise en évidence (fig. 7) :

L'enveloppe superficielle, qui représente environ 10 p. 100 en poids des fragments initiaux, est la plus caractéristique car la ferruginisation est *totale* sur 4 à 5 mm d'épaisseur ; elle est poreuse, tendre, uniformément rouille : c'est la **croûte ocre** (E) à faciès « pain d'épice ».

En dessous, une zone intermédiaire de 3 à 4 mm de profondeur peut être individualisée : l'altération est ici moins généralisée que dans la couche précédente ; néanmoins une intense ferruginisation existe le long de *tous* les canalicules internes de la lave scoriacée. On a donc affaire là à une enveloppe encore peu cohérente mais beaucoup moins transformée que la croûte ocre. Nous l'appellerons **croûte gris-ocre** (I).

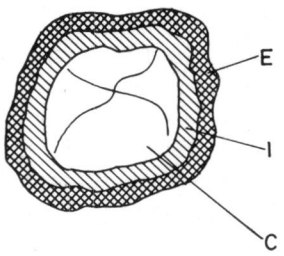


FIG. 7

Enfin, vers l'intérieur, on retrouve la lave habituelle avec sa couleur et sa cohésion initiale. Elle n'est cependant pas complètement intacte car une légère ferruginisation peut être mise en évidence, jusqu'au cœur même des fragments, le long de *quelques* canaux. C'est la **zone centrale** (C), qui servira néanmoins de *référence*.

***

Il y a donc sur chaque fragment un passage graduel depuis la roche initiale saine (C) jusqu'au Reliquat externe (E), qui correspond à l'altération la plus intense obtenue dans les conditions du Soxhlet. La caractérisation complète de chaque enveloppe devient alors essentielle pour préciser la nature et le développement des processus de décomposition.

a) CARACTÉRISATION PHYSIQUE ET STRUCTURALE DE LA CROÛTE D'ALTÉRATION

Une partie de la croûte ocre superficielle a pu être séparée aisément sous forme cohérente, ce qui était indispensable pour la détermination de la densité apparente ; le reste a été récupéré en poudre par grattage puisque l'effrittement est immédiat au contact des doigts.

La zone intermédiaire n'a pu être recueillie en plaque cohérente suffisamment large pour permettre une mesure de la densité. Elle a donc été décapée au burin puis pulvérisée dans un mortier d'agate.

Quant au cœur inaltéré de la zone centrale, il a été séparé, dans chaque cas, après fracturation des fragments.

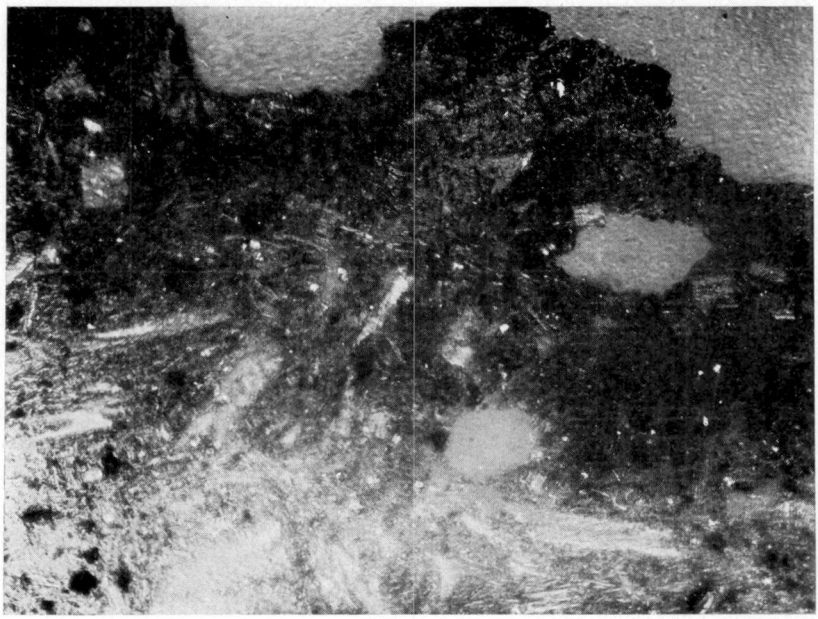
***

Un certain nombre de déterminations générales, portant sur la masse globale de chaque enveloppe, ont tout d'abord été réalisées ; les résultats sont reproduits dans le tableau 9.

TABLEAU 9

Enveloppes	Densité apparente d	pH	Susceptibilité magnétique massique χ (10^{-6} u. e. m. CGS/g)
Croûte ocre (E)	1,66	7,4	3 225
Croûte gris-ocre (I)	—	—	2 160
Zone centrale (C)	2,15	6,7	1 810

On constate ainsi que la densité apparente est la plus faible et la susceptibilité magnétique la plus élevée pour l'enveloppe externe, c'est-à-dire là où l'altération a été la plus poussée.

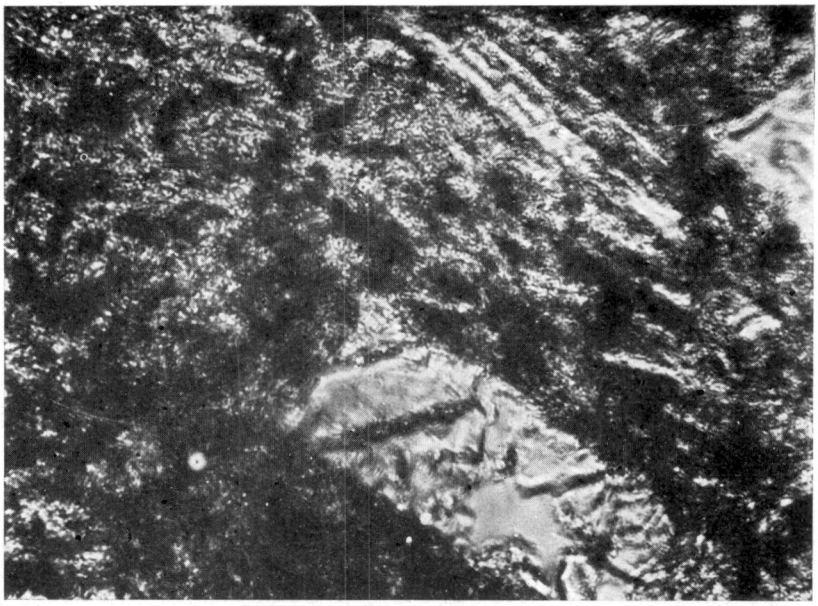


CLICHÉ VII. — *Essai sur lave de Volvic — Aspect microscopique de la croûte d'altération* (*E*) [L.N.] (× 85)
On peut noter le maintien de la structure originelle et l'abondance des produits ferrugineux rouille

L'examen en plaque mince sous le microscope polarisant fait apparaître surtout une diffusion généralisée de produits *rouge-orangé* isotropes au sein de la couche superficielle (cliché VII), mais il montre aussi que de nombreux cristaux de feldspaths

sont profondément altérés (cliché VIII) ; cependant comme généralement ces derniers possèdent encore leurs formes *extérieures*, on peut dire que la carcasse initiale de la roche a été maintenue : l'écorce d'altération conserve donc la structure originelle. Comme on connaît la densité apparente de la croûte ocre ($d = 1{,}66$), on peut alors évaluer la perte totale subie par la roche au cours de l'évolution expérimentale. Celle-ci a été relativement intense puisqu'elle représente 23 p. 100 en poids du materiel en voie de décomposition.

La séparation granulométrique a été effectuée dans le cas de la croûte externe, après un simple effritement des particules sous les doigts et sans utilisation d'un



CLICHÉ VIII. — *Essai sur lave de Volvic — Détail de la croûte d'altération* [L. N] (× 500)
Baguette de plagioclase en voie de disparition avec individualisation de Boehmite

dispersant. La composition granulométrique, obtenue alors en utilisant la micro-methode L. LOCUSSOL (cf. Annexe I), a été indiquée dans le tableau 10. Elle fait ressortir en particulier l'importance de la fraction [2-20 μ] qui représente la moitié de l'ensemble.

La détermination des susceptibilités magnétiques massiques (1) pour chaque fraction granulométrique (tabl. 10) a permis de préciser l'origine du magnétisme et de faire en outre un certain nombre de remarques générales sur les phénomènes d'altération expérimentale. En effet, l'augmentation de χ par rapport à l'échantillon initial ne paraît pas, d'après E. LE BORGNE (1955), suffisante pour être attribuée à des composés magnétiques de néoformation. Elle serait donc liée à la *concentration* des minéraux magnétiques initiaux au cours de l'évolution. Une séparation à l'aimant

(1) Mesures effectuées par E. LE BORGNE à l'Institut de Physique du Globe de la Sorbonne. [Cf. Annexe I].

à été ainsi envisagée pour extraire et étudier la fraction magnétique. L'opération réalisée sur la phase granulométrique la plus magnétique [20-100 μ] a permis de séparer aisément les éléments magnétiques noirs. Ceux-ci représentent au total 12,5 p. 100 de l'ensemble et sont constitués exclusivement de Magnétite primaire.

TABLEAU 10

Diamètres (μ)	Composition (%)	Susceptibilité magnétique massique χ
> 100 μ	17,7	2 820
20-100 μ	31,2	6 430
2-20 μ	48,4	1 450
< 2 μ	2,7	610

Dans ces conditions, on a été amené à conclure que :

1) les minéraux magnétiques du type *oxydes* (ferro-ferriques ou ferro-titanifères) n'ont pas été décomposés lors de l'altération expérimentale.

2) Le fer, qui évolue pendant l'expérience (ferruginisation), résulte donc essentiellement de la décomposition des *silicates* ferromagnésiens.

3) L'individualisation des composés ferrugineux de néoformation au cours de cette altération ne s'est pas faite sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes *magnétiques*.

b) Caractérisation minéralogique

La mise en évidence des minéraux de néogenèse (*), qui ont pu apparaître au sein du Reliquat pendant l'expérience, a été réalisée grâce à la diffraction des rayons X et à l'analyse thermique différentielle (ATD) (1). Les deux méthodes ont été appliquées systématiquement, soit sur la masse globale de l'enveloppe dans le cas de la croûte gris-ocre (I) et de la zone centrale (C), soit sur diverses fractions granulométriques en ce qui concerne la croûte ocre superficielle (E).

Les principaux résultats obtenus sont les suivants [fig. 8 — Courbes ATD]

Croûte ocre (E).

— *Dans la fraction* < 20 μ, on a pu mettre en évidence comme MINÉRAUX DE NÉOFORMATION :

— de la **Gibbsite** $Al(OH)_3$ en très petite quantité :
raies X [4,79 (f) — 4,33 (f)] (2)

(1) Au microscope polarisant, on note bien à côté des produits rouges très biréfringents, la transformation des feldspaths en *agrégats polycristallins*. Mais il est difficile de préciser la nature exacte de ces agrégats. On peut seulement dire qu'ils sont plus biréfringents et qu'ils ont un indice de réfraction plus élevé que les plagioclases et que ces caractéristiques correspondent à celle de la *Boehmite*, déterminée à l'aide des méthodes indirectes.

(2) La convention adoptée pour caractériser l'intensité des réflexions X est la suivante : TF (très forte) F (forte), mF (moyennement forte), m (moyenne), mf (moyennement faible), f (faible) et tf (très faible).

— de la **Boehmite** AlO.OH bien individualisée :
raies X [6,14 (F) — 3,16 (f) — 2,35 (F)]
crochet endothermique vers 500°C
(courbe ATD : 81-82)

— des Gels ferriques amorphes du type **Stilpnosidérite** Fe_2O_3, nH_2O caractérisés par un crochet exothermique vers 350°C.
(courbe ATD : 81-82)

A côté, un certain nombre de minéraux primaires peuvent être identifiés : Magnétite et surtout feldspaths.

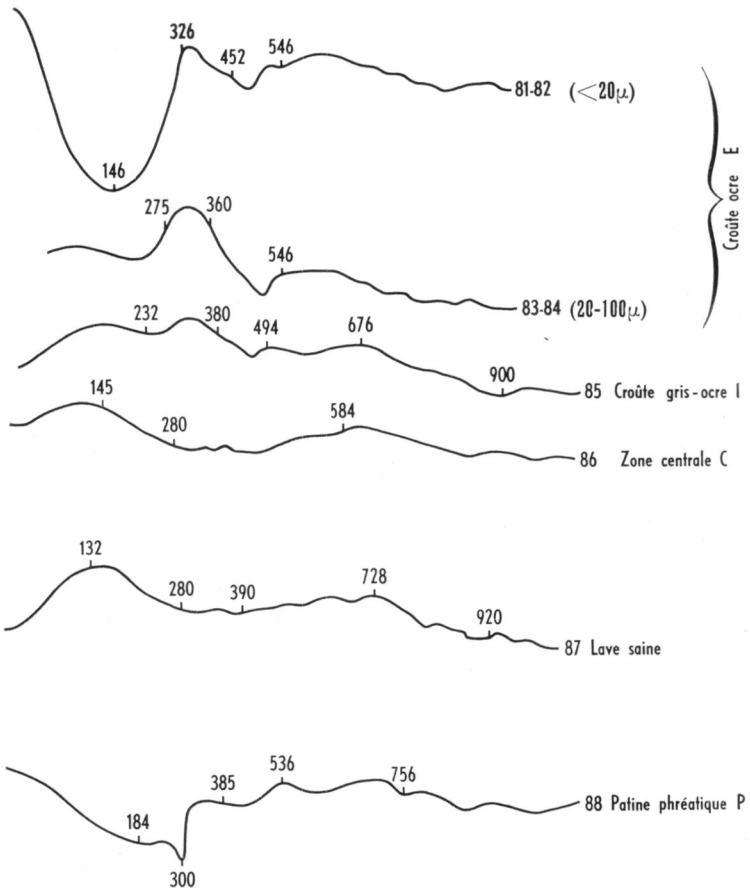


FIG. 8

— *Dans la fraction* 20-100 μ, la **Boehmite** est encore présente (spectre X — courbe ATD 83) ainsi que la **Stilpnosidérite** (net crochet exothermique vers 350°C). En plus, il y a de la Magnétite en grande quantité [raies à 4,85 (m) — 2,50 (F) — 1,61 (m)] (vide supra — magnétisme p. 121) et des feldspaths.

Les minéraux ferromagnésiens initiaux tels que la hornblende ont totalement disparu de ces fractions granulométriques. Pour les retrouver, il faut examiner les éléments dont le diamètre est supérieur à 100 μ.

Croûte gris-ocre (I)

Cette enveloppe représente bien une zone de transition entre la couche externe et la couche saine puisque l'on retrouve les minéraux de néoformation déjà caractérisés dans la croûte ocre :

— **Boehmite** — raies X [6,14 (F) — 2,35 (F)]
et crochet endothermique vers 500°C (courbe ATD : 85)
— **Stilpnosidérite** — léger crochet exothermique vers 300°C
(courbe ATD : 85)
Le reste de l'enveloppe est constituée par des minéraux primaires.

Zone centrale (C).

C'est une zone pratiquement inaltérée et sans minéraux de néoformation. Tous les constituants sont les minéraux initiaux de la lave *saine.*

***

En conclusion, l'altération de la lave de Volvic au cours des essais en Soxhlet s'est traduite non seulement par la décomposition de la roche sur une certaine épaisseur mais encore par l'édification *simultanée,* au sein de la phase résiduelle, d'un certain nombre de minéraux de néoformation. Ces minéraux ne sont pas des silicates argileux mais des HYDROXYDES d'aluminium et de fer : les premiers sont généralement bien cristallisés [Boehmite —(Gibbsite)], tandis que les seconds sont toujours amorphes [Hydrates ferriques].

c) Évolution chimique et minéralogique

— *L'analyse chimique* effectuée sur les deux enveloppes superficielles et la zone centrale (après déshydratation ; cf. Annexe I) permet de suivre la progression de l'altération.

Les résultats pondéraux consignés dans le tableau 11 traduisent en effet une élimination progressive de la silice en même temps qu'une accumulation régulière d'alumine et de fer. Le paramètre moléculaire K_i d'Harrassowitz (SiO_2/Al_2O_3) passe ainsi de 5,1 dans la zone centrale à 3,9 pour la croûte externe et le rapport : SiO_2/R_2O_3 de 4,9 à 2,8.

— *La composition minéralogique* approximative (tabl. 12) a été ensuite calculée dans le cas des zones (E) et (C) à partir des données chimiques en appliquant la méthode déjà utilisée lors de l'étude minéralogique de la lave de Volvic saine (cf. p. 104).

Une certaine quantité d'oxydes *libres* d'alumine, fer et titane apparaît nettement au sein de la croûte ocre, ce qui correspond aux hydroxydes de néoformations

individualisés précédemment. L'enveloppe extérieure (Reliquat) est donc constituée pondéralement par 84,0 p. 100 de minéraux primaires qui n'ont pas encore subi la décomposition [c'est ce qu'on appelera le RÉSISTAT (*)] et par 16,0 p. 100 de composés résiduels de néogenèse [ce sera l'ÉLUVIAT (*)]

TABLEAU 11

Éléments	Croûte ocre (E)	Croûte gris-ocre (I)	Zone centrale (C)
SiO_2	50,4	53,0	57,3
Al_2O_3	22,0	20,5	19,3
Fe_2O_3	12,9	11,8	9,0
TiO_3	1,0	1,8	1,5
MgO	2,5	2,4	2,8
CaO	3,6	4,0	3,8
Na_2O	4,2	4,1	4,0
K_2O	2,4	2,4	2,3
Total	100,0	100,0	100,0
SiO_2/Al_2O_3	3,9	4,4	5,1
SiO_2/R_2O_3	2,8	3,2	4,9

TABLEAU 12

Constituants	Croûte ocre (E)	Zone centrale (C)
Silice	5,8	7,2
Sanidine	14,3	13,4
Oligoclase	47,1	44,2
Hornblende	12,8	32,2
Magnétite	4,0	3,0
Fe_2O_3	9,3	—
Al_2O_3	5,4	—
TiO_2	1,3	—
Total	100,0	100,0
Minéraux primaires (Résistat)	84,0	100,0
Oxydes libres **néogènes** (Éluviat)	16,0	—
Total	100,0	100,0

— *Le raisonnement isovolumétrique* dû à G. MILLOT (1955) a été enfin appliqué à cette étude, puisque la trame structurale de la roche est parfaitement conservée dans le cortex superficiel (tabl. 13).

Cette méthode met en évidence les quelques points suivants :

— permanence du fer (115 p. 100) et du titane (102 p. 100) au cours de l'altération.

— élimination relativement importante de la silice (32,0 p. 100 de la quantité initiale), des alcalinoterreux et des alcalins.

— élimination plus faible mais *incontestable* de l'aluminium (12,0 p. 100 de la quantité initiale).

TABLEAU 13

Éléments	Contenance de 1 cm³		Différence absolue (cg)	Élimination par rapport à la roche (%)	Composition du lessivat atmosphérique
	Zone centrale (C) (cg)	Croûte ocre (E) (cg)	(*a*)	(*b*)	(*c*
SiO_2	123,20	83,70	— 39,50	32,0	77,3
Al_2O_3	41,50	36,50	— 5,00	12,0	9,7
Fe_2O_3	19,30	21,40	+ 2,10	0	—
TiO_2	3,25	3,32	+ 0,07	0	—
MgO	6,00	4,15	— 1,85	30,8	3,6
CaO	8,20	5,98	— 2,27	27,1	4,3
Na_2O	8,60	6,97	— 1,63	19,0	3,2
K_2O	4,95	3,98	— 0,97	19,6	1,9
Poids de 1 cm³ en centigrammes	215,00	166,00	— 49,00	—	(100,0)

On peut donc calculer, à partir de l'échantillon initial (zone centrale), la composition centésimale du lessivat global qui correspond à ce type d'altération et qui représente 23 p. 100 du matériel originel. Celle-ci est indiquée dans la dernière colonne (c) du tableau 13.

***

En définitive, l'évolution de la lave de Volvic dans cet essai d'altération en laboratoire se traduit essentiellement :

— par un lessivage assez intense de la silice, des alcalins et des alcalinoterreux.

— par une accumulation **totale** *in situ* du fer et du titane sous forme d'hydrates amorphes.

— enfin par un comportement *intermédiaire* de l'aluminium qui semble partiellement éliminé dans les eaux de lessivage (raisonnement isovolumétrique) et partiellement accumulé dans le Reliquat (présence de Boehmite).

On a été ainsi conduit à envisager le problème du bilan global de l'altération.

d) Bilan géochimique de l'altération atmosphérique

La croûte ocre de l'altération se prête aisément aux opérations de bilan puisque, du fait de sa position dans le Soxhlet, aucun apport extérieur n'a pu se produire,

ni en provenance des couches inférieures (la zone atmosphérique n'est jamais atteinte par la nappe), ni depuis les parties supérieures du dispositif qui ne contiennent pas d'échantillons de roche.

1 — *Bilan global de l'altération.*

Nous venons de voir grâce au raisonnement isovolumétrique, que le Lessivat correspondant à la couche extérieure constituait 23 p. 100 de la roche initiale. Le Reliquat de l'altération, c'est-à-dire la croûte ocre elle-même, représente donc 77 p. 100.

Nous avons vu, d'autre part, que la composition minéralogique de la croûte donnait 84 p. 100 de minéraux n'ayant pas encore subi l'altération (Résistat) et 16 p. 100 de composés de néoformations (Éluviat). Mais en réalité on obtient respectivement 64,6 p. 100 et 12,4 p. 100 pour le Résistat et l'Éluviat, si l'on ramène les deux chiffres au total de 77 p. 100 que représente effectivement le Reliquat par rapport à 100 de Volvic originel.

On peut alors calculer la fraction de la roche qui a été réellement décomposée dans l'enveloppe externe par l'action de l'eau : elle correspond à la différence [100 — Résistat (p. 100)] ce qui donne ici 35,4 p. 100, soit le tiers de la roche environ. Nous l'appellerons HYDROLYSAT (*).

Le bilan général s'établit donc comme suit :

ROCHE	=	RÉSISTAT	+	HYDROLYSAT	(I)
(Lave de Volvic)		(Minéraux primaires non encore altérés)		(Fraction minérale entièrement décomposée)	
100,0		64,6		35,4	

Mais, comme dans la fraction altérée une partie des éléments est lessivée tandis que le reste s'accumule *in situ* sous forme de composés de néogenèse, on peut écrire aussi :

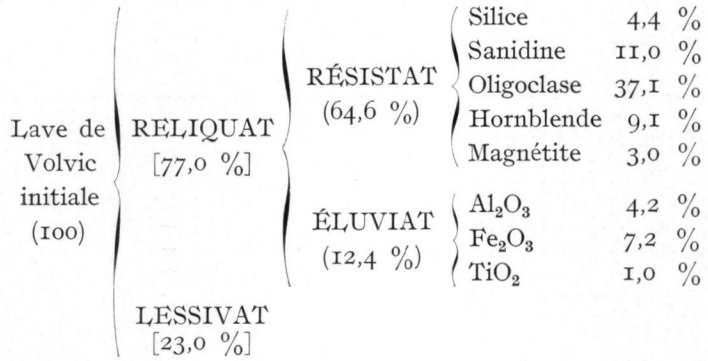
HYDROLYSAT	=	ÉLUVIAT	+	LESSIVAT	(II)
(Fraction minérale décomposée)		(Minéraux de Néoformation)		(Éléments lessivés)	
35,4		12,4		23,0	

La répartition globale des éléments constituant la fraction décomposée correspond donc sensiblement à 2/3 lessivés (Lessivat) et 1/3 accumulé *in situ* (Éluviat).

En remplaçant l'Hydrolysat dans (I) par sa valeur exprimée en (II), on obtient aisément le bilan global (III) :

VOLVIC	=	RÉSISTAT	+	ÉLUVIAT	+	LESSIVAT	(III)
100,0		64,6		12,4		23,0	
		RELIQUAT (Croûte)					
		87,0					

Ce bilan peut alors être explicité avec une approximation suffisante de la façon indiquée ci-après :



d'où le schéma général de l'évolution atmosphérique (fig. 9).

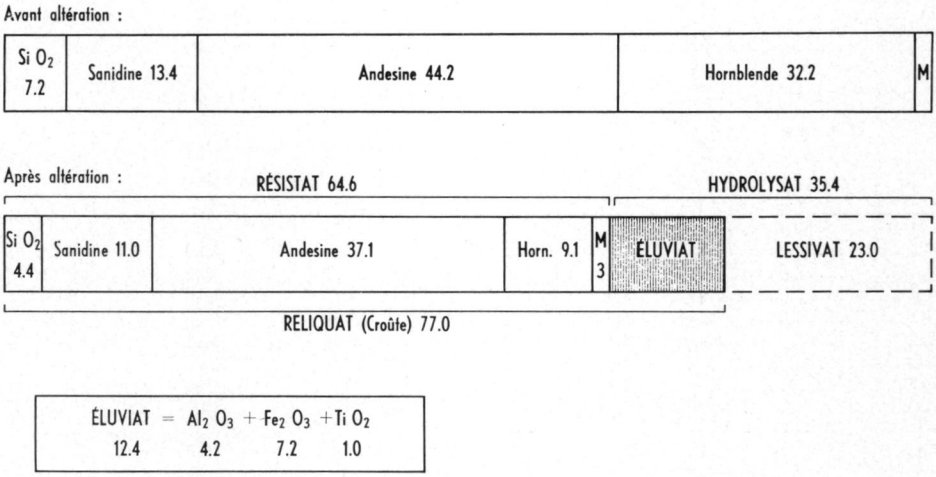


FIG. 9

2 — *Composition chimique de l'Hydrolysat et distribution générale des éléments.*

Nous connaissons maintenant la composition du Lessivat grâce au raisonnement isovolumétrique et celle de l'Éluviat par l'étude de la répartition minéralogique. Il est alors aisé de déterminer la composition chimique de l'Hydrolysat par l'intermédiaire de la relation (II) (tabl. 14).

A partir de ce résultat, on peut calculer la proportion dans laquelle chaque élément de la roche initiale a été affecté au cours de la décomposition [tabl. 15 — colonne (c)]. Mais on connaît déjà par la méthode isovolumétrique le pourcentage suivant lequel chaque élément a été lessivé [tabl. 13 — colonne (b)]. On a donc immédiatement la répartition quantitative de tous les éléments libérés pendant l'altération expérimentale (tabl. 15).

TABLEAU 14

Éléments	Lessivat (*a*)	Éluviat (*b*)	Hydrolysat (*c*)
SiO_2	17,9	—	17,9
Al_2O_3	2,2	4,2	6,4
Fe_2O_3	—	7,2	7,2
TiO_2	—	1,0	1,0
MgO	0,8	—	0,8
CaO	1,0	—	1,0
Na_2O	0,7	—	0,7
K_2O	0,4	—	0,4
Total	23,0	12,4	35,4

TABLEAU 15

Éléments	Zone centrale (C) (*a*)	Hydrolysat (*b*)	Proportion d'élément hydrolysé (%) (*c*)	Proportion d'élément lessivé (%) (*d*)	Différence = Proportion d'élément accumulé (%) (*e*)
SiO_3	57,3	17,9	31,5	32,0	—
Al_2O_3	19,3	6,4	33,0	12,0	21,0
Fe_2O_2	9,0	7,2	80,0	—	80,0
TiO_2	1,5	1,0	67,0	—	67,0
MgO	2,8	0,8	28,0	30,8	—
CaO	3,8	1,0	27,0	27,1	—
Na_2O	4,0	0,7	17,5	19,6	—
K_2O	2,3	0,4	17,4	19,6	—
Total	100,0	35,4	—	—	—

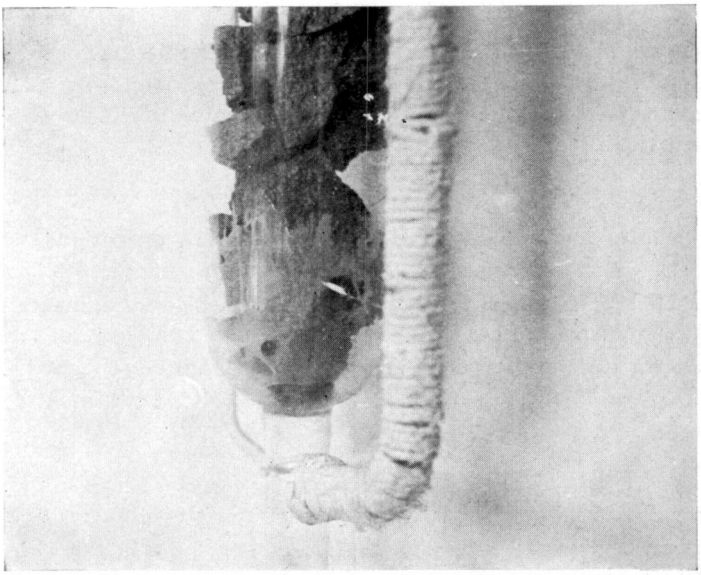
***

Le bilan chimique met ainsi en évidence trois catégories d'éléments :

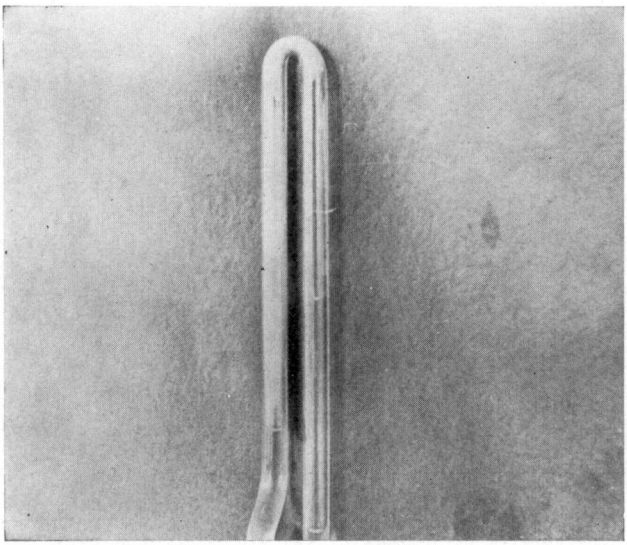
1) Les éléments libérés par hydrolyse qui ont été *totalement* lessivés. Ce sont : la silice (32, 0 p. 100 du contenu initial), les alcalins et alcalinoterreux.

2) Les éléments libérés par hydrolyse qui se sont *intégralement* accumulés dans le Reliquat sous forme d'hydrates amorphes. C'est le cas du fer et du titane.

3) L'aluminium, qui a dans cette altération un comportement *intermédiaire*, puisqu'une partie seulement (représentant 35 p. 100 de l'aluminium hydrolysé) a été lessivée ; l'autre partie, qui est la plus importante (65 p. 100), s'est accumulée sous forme d'hydroxydes, **Boehmite** AlO.OH principalement.



CLICHÉ IX. — *Essai sur lave de Volvic*
Apparition d'un dépôt blanc (Gibbsite) sur le manchon-extracteur



CLICHÉ X. — *Essai sur lave de Volvic*
Développement du même produit blanc à l'intérieur du siphon d'évacuation

***

Lessivage de la silice et des cations basiques, accumulation totale du fer et du titane, accumulation partielle d'oxyhydroxyde d'aluminium sont donc bien les caractéristiques essentielles de l'altération expérimentale de la lave de Volvic en zone atmosphérique.

2. Évolution dans la zone de fluctuation phréatique

Avant d'aborder le problème de l'évolution résiduelle des fragments, il est nécessaire de préciser tout d'abord la nature de la pellicule *blanchâtre* qui s'est régulièrement déposée sur la paroi de verre du manchon phréatique (clichés IX et X). Un examen partiel aux rayons X, réalisé au cours de l'essai, avait montré la présence

TABLEAU 16

Dépôt blanc du manchon (80) (Réflexions X en Å)		Bayérite $\alpha Al(OH)_3$ (1)	Gibbsite $\gamma Al(OH)_3$	Boehmite AlO.OH	Goethite $Fe^{III}O_2H$
4,83 (TF)	G	4,71 (100)	4,85 (100)	6,11 (100)	4,98 (15)
4,34 (F)	G	4,35 (55)	4,37 (40)		
			4,31 (20)		
4,17 (mF)	g				4,18 (100)
3,34 (f)	G		3,35 (6)		3,38 (10)
		3,20 (20)	3,31 (10)	3,16 (50)	
2,97 (f)	g		3,18 (7)		
2,69 (f)	g	2,70 (3)	3,10 (4)		2,69 (30)
2,54 (f)	g				2,58 (8)
2,45 (m)	G g	2,46 (3)	2,451 (15)		2,52 (4)
2,41 (m)	g		2,422 (4)		2,49 (15)
		2,358 (6)	2,382 (25)	2,347 (40)	2,452 (25)
2,39 (F)	G				
2,26 (mF)	G				2,252 (10)
		2,217 (60)	2,288 (4)		
2,15 (f)	G	2,157 (4)	2,244 (6)		
2,01 (mF)	G	2,075 (3)	2,165 (8)		2,19 (20)
1,90 (mF)	G	2,027 (4)	2,082 (1)		
		1,985 (3)	2,042 (15)		
1,80 (mF)	G	1,839 (3)	2,024 (1)	1,983 (4)	1,92 (6)
1,78 (mf)	g	1,722 (20)	1,991 (8)		
1,75 (f)	G	1,694 (1)	1,916 (6)	1,862 (30)	
			1,801 (10)	1,856 (20)	1,79 (7)

G = Gibbsite
g = goethite

d'après H. P. Rooksby *in* G. Brown (1961). « TheX-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. »

(1) La Bayérite est le trihydrate d'aluminium obtenu synthétiquement au cours du procédé Bayer ; elle n'est pas connue dans le milieu naturel. Une autre variété la Norstrandite a en outre été synthétisée récemment.

exclusive de Gibbsite $Al(OH)_3$ parfaitement cristallisée. Une nouvelle détermination a été effectuée à la fin de l'expérience sur la quarantaine de milligrammes qui a pu être alors récupérée par grattage. On a obtenu une fois encore le spectre caractéristique de la Gibbsite (fig. 10 et tabl. 16), avec notamment les raies suivantes : 4,83 (TF) — 4,34 (F) — 3,25 (m) — 2,45 (m) — 2,39 (F) — 2,01 (m) et 1,90 (m). Mais de plus, un certain nombre de réflexions (fig. 10 — tabl. 16), mettaient en évidence en même temps une petite quantité de Goethite FeO_2H bien cristallisée : 4, 17 (m) — 2,97 (f) — 2,54 (f) — 2,41 (m) et 1,78 (m).

Le dépôt du manchon phréatique était donc constitué à la fin de l'essai par de la **Gibbsite** associée à un peu de **Goethite**.

***

L'évolution des fragments est caractérisée essentiellement par une absence totale de la moindre trace de ferruginisation et ce, sur *toute* la hauteur phréatique. Les fragments de lave ont pris uniformément dans cette zone une teinte *gris-blanchâtre* ; ils sont devenus assez ternes en surface et plus friables que la roche saine ; mais ils ne s'effritent pas sous les doigts. L'épaisseur de la « Patine » superficielle (P) ne dépasse jamais 2 mm. Nous avons essayé de la récupérer au burin pour effectuer un certain nombre de mesures et de déterminations analytiques rapportées à la zone sous-jacente (S) inaltérée. Celles-ci sont consignées dans le tableau 17.

TABLEAU 17

Éléments	Patine (P)	Zone sous-jacente (S)
SiO_2	49,8	57,6
Al_2O_3	28,5	19,5
Fe_2O_3	9,0	8,4
TiO_2	1,5	1,5
MgO	1,2	1,3
CaO	2,8	3,4
Na_2O	4,0	4,8
K_2O	3,2	3,5
Total	100,0	100,0
SiO_2/Al_2O_3	2,9	5,0
SiO_2/R_2O_3	3,5	3,9
Densité apparente	1,90	2,15
Susceptibilité magnétique massique χ (10^{-6} u.e.m CGS)	1 550	1 450

Ce tableau montre que l'altération est nettement plus faible que dans la zone atmosphérique et surtout d'un type un peu différent, puisqu'il n'y a pas individualisation, ni accumulation d'hydrates ferriques. Par contre, on est frappé par la nette augmentation de la teneur en Al_2O_3, d'autant plus qu'elle ne semble pas proportionnée

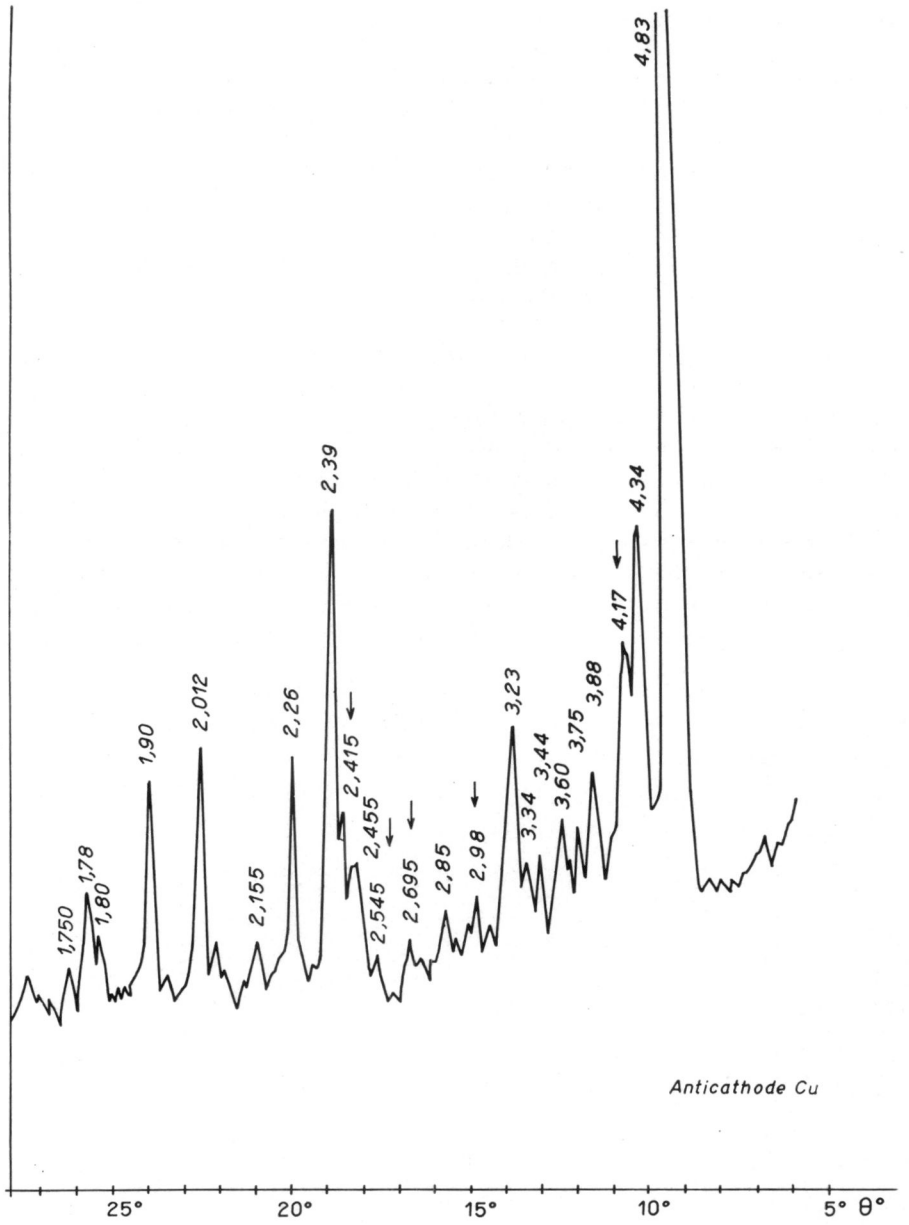


FIG. 10

avec la quantité qui aurait pu être libérée *in situ* par décomposition. Mais il ne faut pas oublier que nous sommes ici en position inférieure et que de l'alumine a été lessivée de la zone supérieure (cf. p. 125). Or, nous avons vu qu'une certaine quantité s'était déposée sur le manchon pendant la fluctuation du niveau phréatique. Il est donc très probable que de l'alumine a pu cristalliser *dans les mêmes conditions* à la surface des fragments. Ainsi, une partie de l'alumine accumulée en (P) serait **alloch-**

tone (*) et résulterait de ce que J. d'Hoore (1954) appelle une accumulation ABSOLUE (*). L'étude minéralogique met d'ailleurs en évidence une certaine quantité de **Gibbsite** au sein de la Patine : raies X = 4,79 (mf) — 2,45 (f) — 2,38 (mf)... ATD : crochet endothermique à 350°C (fig. 8 : courbe 88, p. 122).

De ce fait, il s'avère impossible de reproduire ici l'ensemble des calculs géochimiques qui avaient été envisagés dans le cas de l'altération atmosphérique. Tout ce que l'on peut faire, c'est définir *globalement* le bilan qui s'établit dans la patine superficielle et qui résulte à la fois de *pertes* et de *gains*. On constate ainsi qu'au total, les éliminations sont supérieures aux apports puisque la perte *brute*, déterminée par la méthode isovolumétrique, représente 11,0 p. 100.

Le comportement détaillé de chaque élément, qui est indiqué dans le tableau 18, met en évidence :

— une nette accumulation de l'aluminium (129 p. 100 de la quantité initiale)

— une très faible élimination du fer (3 p. 100) et du titane (7 p. 100).

— un lessivage important de la silice et des cations basiques (*)

TABLEAU 18

Éléments	Contenance de 1 cm³		Différence absolue (cg)	Élimination par rapport à la roche (%)
	Zone sous-jacente (S) (cg)	Patine (P) (cg)		
SiO_2	124,3	94,9	— 29,4	23,5
Al_2O_3	42,0	54,0	+ 12,0	—
Fe_2O_3	17,6	17,0	— 0,6	—
TiO_2	3,2	2,9	— 0,3	9,0
MgO	2,8	2,2	— 0,6	21,5
CaO	7,3	5,3	— 2,0	27,5
Na_2O	10,3	7,6	— 2,7	26,0
K_2O	7,5	6,1	— 1,4	18,5
Poids de 1 cm³ en centigrammes	215,0	190,0	— 25,0	—

Conclusion : Il semble très probable que la décomposition dans la zone phréatique soit de type **allitique** (*) avec néoformation *in situ* d'hydroxydes d'aluminium ; mais ce fait ne peut être prouvé avec certitude par suite de l'existence d'une accumulation absolue d'alumine.

Par contre il est un point très important qui ressort avec netteté de l'étude des phénomènes en zone de fluctuation phréatique : *c'est que les conditions qui règnent dans cette partie de l'extracteur semblent correspondre parfaitement avec le domaine de la cristallisation de la Gibbsite $Al(OH)_3$ et en même temps de la Goethite FeO_2H.*

II. — ESSAI SUR BASALTE

1. Altération atmosphérique (fig. 11).

a) Caractérisation physique et structurale de la croûte d'altération

L'examen macroscopique des roches que l'on retire de la zone atmosphérique montre que la pellicule rouille d'altération superficielle est rarement développée sur la totalité de la surface externe. Plus généralement, elle est localisée sur les seules faces qui, soit ont été exposées en permanence à l'impact des gouttes, soit ont été recouvertes, du fait de leur position, par un film d'eau plus ou moins étendu.

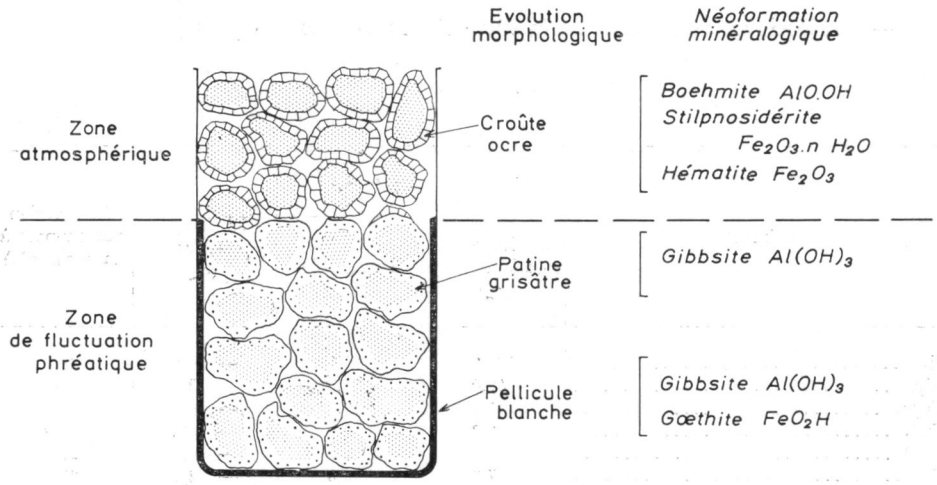


Fig. 11

Lorsque l'on scie un certain nombre de ces fragments pour examiner la progression interne de l'altération rouille, on constate alors que la croûte ocre est un peu *moins épaisse* que dans le cas de la lave de Volvic : son épaisseur moyenne ne dépasse pas en effet 2 à 3 mm. En outre, on remarque que le passage de la zone superficielle altérée à la couche sous-jacente, qui a toute l'apparence du Basalte sain, est toujours extrêmement **tranché**, de telle sorte qu'il est impossible macroscopiquement de mettre en évidence une zone intermédiaire.

Il résulte donc de ces observations préliminaires que la progression *latérale* et la pénétration *intérieure* de l'altération à partir des points initiaux semblent beaucoup plus difficiles pour le Basalte que dans le cas d'une lave scoriacée. Il est très probable d'ailleurs que ceci découle, au moins partiellement, de la compacité de la roche expérimentée.

La croûte ocre externe, dans laquelle la ferruginisation est *totale*, représente environ 5 p. 100 en poids des roches initiales. Elle a l'aspect d'un matériel poreux et friable. La trame structurale du Basalte est néanmoins conservée malgré la dispa

rition quasi-totale des minéraux ferromagnésiens qui sont remplacés par des composés rouille isotropes. Morphologiquement et structuralement, l'enveloppe extérieure représente donc bien le faciès « pain d'épice » [A. LACROIX (1913)].

Une partie de la croûte ocre a été séparée aisément sous forme cohérente pour la mesure de la densité apparente ; le reste a été ensuite récupéré en poudre par grattage et effritement au contact des doigts. On a pu ainsi effectuer, dans les mêmes conditions que pour Volvic, un certain nombre de déterminations qui sont rassemblées dans la tableau 19.

TABLEAU 19

Enveloppes	Densité apparente d	pH	Susceptibilité magnétique massique χ [10^{-6} u.e.m C. G. S.]
Croûte ocre (E)	1,22	6,4	4 900
Zone centrale (C)	3,00	7,1	1 800

Constitution granulométrique de la croûte ocre.

Diamètre des grains (μ)	> 100 μ	100-20 μ	20-2 μ	< 2 μ
Proportions (%)	9,0	41,6	40,6	9,0

Des données de ce tableau, il résulte que :

1) la densité apparente diminue fortement dans la zone d'altération. Elle indique ici une perte de matière de **59 p. 100,** ce qui représente **plus de la moité** des éléments initiaux de la roche-mère.

2) En même temps, la susceptibilité magnétique augmente, ce qui traduit une *concentration* des minéraux magnétiques primaires au sein de la croûte superficielle. Une proportion élevée de magnétite a été notamment mise en évidence dans la fraction 20-100 μ.

3) Les fractions granulométriques *intermédiaires* [entre 2 et 100 μ] constituent la partie essentielle (82,2 p. 100) du matériel d'altération.

L'évolution générale de chaque paramètre s'est donc faite dans le *même* sens que pour l'essai sur lave de Volvic.

b) CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE

Les déterminations minéralogiques ont été réalisées par l'intermédiaire des rayons X et de l'analyse thermique différentielle sur les différentes fractions granulométriques de la croûte ocre et sur la masse totale de la zone sous-jacente.

Croûte ocre (E) :

— *Dans la fraction* $< 2\ \mu$, on a pu mettre en évidence comme minéraux de néoformation :

. de la **Boehmite** AlO.OH bien individualisée par le spectre X [6,04 (F) — 3,16 (F) -- 2,34 (m) — 1,85 (m) — 1,45 (m)]

. une petite quantité d'**Hématite** α Fe_2O_3 par ses raies X caractéristiques [3,66 (f) — 2,69 (m) — 2,50 (m) — 1,83 (m) — 1,69 (f)]

. des hydrates ferriques amorphes : **Stilpnosidérite** Fe_2O_3, nH_2O, caractérisés par le crochet exothermique à 330°C. (fig. 12 : courbe 73).

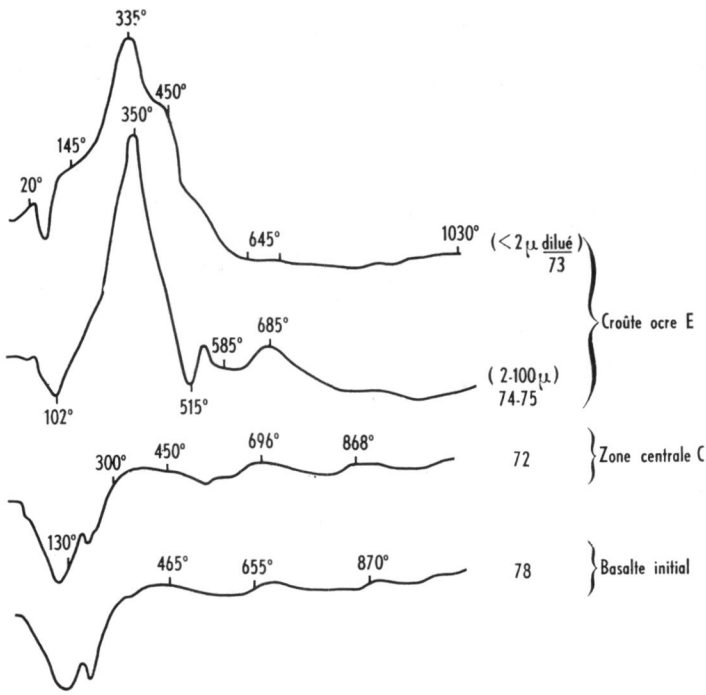


FIG. 12

— *Dans la fraction* 2 — 20 μ, la Boehmite est encore présente [spectre X — crochet endothermique à 515°C — (fig. 12 : courbe 74)] ainsi que l'Hématite (spectre X) et la Stilpnosidérite (fig. 12 : large crochet exothermique vers 350°C).

A côté, on commence à remarquer de la magnétite et quelques feldspaths.

— *Dans la fraction* $> 20\ \mu$ enfin, il y a encore un peu de Boehmite et d'Hématite mais on remarque surtout les feldspaths et la magnétite [4,85 (m) — 2,53 (F) — 2,10 (m) — 1,62 (F) — 1,49 (F)].

Zone centrale (C) :

C'est une zone absolument *saine* ; tous les constituants sont les minéraux initiaux du Basalte.

***

Ainsi la décomposition du Basalte en Soxhlet a abouti à *l'édification* d'un certain nombre de minéraux au sein du Reliquat de l'altération. Dans le cas de l'aluminium, ce sont des HYDROXYDES du type Boehmite ; dans le cas du fer, des hydrates amorphes (Stilpnosidérite), auxquels vient s'ajouter ici un oxyde cristallisé de type Hématite.

c) Évolution chimique et minéralogique

L'examen comparé de la composition chimique de la croûte ocre et de la zone centrale (tabl. 20) montre que l'altération périphérique du Basalte a été très *intense*. Cette altération se traduit essentiellement par une élimination abondante de silice et en même temps par une accumulation notable d'aluminium, de fer et de titane.

TABLEAU 20

Éléments	Croûte ocre (E)	Zone centrale (C)
SiO_2	23,4	45,2
Al_2O_3	21,4	12,2
Fe_2O_3	35,9	14,7
TiO_2	8,1	4,3
MgO	5,3	8,3
CaO	3,0	11,0
Na_2O	1,6	2,7
K_2O	1,3	1,6
Total	100,0	100,0
SiO_2/Al_2O_3	1,8	6,3
SiO_2/R_2O_3	0,9	3,5

Le paramètre SiO_2/Al_2O_3 passe ainsi de 6,3 dans la zone centrale à 1,8 (*donc inférieur à* 2) dans la croûte externe, et le rapport SiO_2/R_2O_3 de 3,5 à 0,9.

La composition minéralogique approchée de la croûte, calculée à partir des données chimiques, met d'ailleurs en évidence une quantité relativement importante d'oxydes *libres* d'alumine, de fer et de titane (tabl. 21). Ceux-ci, qui résultent de l'accumulation géochimique résiduelle, correspondent aux divers oxydes et hydroxydes caractérisés précédemment dans la croûte d'altération.

L'enveloppe extérieure des fragments de Basalte (Reliquat) est donc constituée pondéralement par 47,9 p. 100 de minéraux primaires qui n'ont pas encore été décomposés (Résistat) et par 52,1 p. 100 de composés résiduels de néogenèse (Éluviat).

Enfin, à partir du raisonnement isovolumétrique, on peut établir aisément le bilan quantitatif de l'altération (tabl. 22).

TABLEAU 21

Constituants	Croûte ocre (E)	Zone centrale (C)
Sanidine	7,4	9,5
Labrador	16,0	35,5
Augite	11,0	38,0
Olivine	5,5	12,9
Magnétite	8,0	3,0
Apatite	—	1,1
Fe_2O_3	26,6	—
Al_2O_3	17,3	—
TiO_2	8,2	—
Total	100,0	100,0
Minéraux primaires (Résistat)	47,9	100,0
Oxydes libres **néogènes** (Éluviat)	52,1	—
Total	100,0	100,0

TABLEAU 22

Éléments	Contenance de 1 cm³		Différence absolue (cg)	Élimination par rapport à la roche (%)	Composition du lessivat atmosphérique
	Zone centrale (C) (cg)	Croûte ocre (E) (cg)	(*a*)	(*b*)	(*c*)
SiO_2	135,60	28,60	— 106,00	79,5	61,0
Al_2O_3	36,60	26,10	— 10,50	28,5	6,0
Fe_2O_3	44,10	43,80	— 0,30	0,7	0,2
TiO_2	12,90	9,90	— 3,00	23,0	1,7
MgO	24,90	6,50	— 18,40	74,0	10,5
CaO	33,00	3,70	— 29,30	88,5	15,4
Na_2O	8,10	1,90	— 6,20	76,5	3,3
K_2O	4,80	1,50	— 3,30	69,0	1,9
Poids de 1 cm³ en centigrammes	300,00	122,00	— 178,00	—	100,0

Ainsi l'altération du Basalte dans la zone atmosphérique des Soxhlets se traduit :

— par un lessivage important (70 à 80 p. 100 de la quantité initiale) de la silice, des alcalins et des alcalinoterreux;

— par une accumulation **totale** *in situ* du fer (99,3 p. 100) sous forme d'hydrates amorphes et d'Hématite;

— enfin par un comportement intermédiaire de l'aluminium et du titane, qui

sont partiellement exportés dans les eaux de lessivage (raisonnement isovolumétrique) et partiellement maintenus dans le Reliquat (Boehmite — Hydrates de titane).

On retrouve donc la tendance générale qui avait caractérisé l'évolution géochimique de la lave de Volvic dans la zone expérimentale supérieure. Dans ces conditions, le problème du bilan global de l'altération peut être abordé en utilisant la même méthode.

d) Bilan géochimique de l'altération atmosphérique

1) *Bilan global.*

Le calcul isovolumétrique effectué à partir des densités apparentes indique que le Basalte initial de la zone atmosphérique a perdu au cours de l'altération 59,0 p. 100 de son contenu (Lessivat). La croûte ocre résiduelle (Reliquat) représente donc 41,0 p. 100. Mais la composition minéralogique de la croûte avait donné 47,9 p. 100 de minéraux primaires non encore altérés (Résistat) et 52,1 p. 100 de composés de néoformation (Éluviat). Si l'on ramène alors cette répartition au total de 41,0 p. 100 que représente effectivement le Reliquat par rapport à 100 de Basalte originel, on obtient 19,6 p. 100 pour le Résistat et 21,4 p. 100 pour l'Éluviat.

Dans ces conditions, la fraction de la roche réellement décomposée dans l'enveloppe externe (Hydrolysat) est de 80,4 p. 100 = [100-Résistat], ce qui constitue les 4/5 de la roche environ.

Le bilan général s'écrit donc :

ROCHE (Basalte)	=	RÉSISTAT	+	HYDROLYSAT	(I)
100,0		19,6		80,4	

avec :

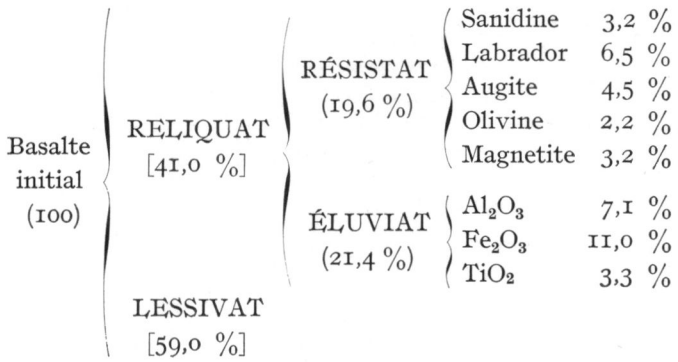
HYDROLYSAT (Fraction décomposée)	=	ÉLUVIAT (Minéraux de néoformation résiduels)	+	LESSIVAT (éléments lessivés)	(II)
80,4		21,4		59,0	

La répartition des éléments libérés par la décomposition correspond ainsi sensiblement aux proportions suivantes : 3/4 lessivés et 1/4 accumulé *in situ*.

On arrive ainsi à la relation globale :

BASALTE	=	RÉSISTAT	+	ÉLUVIAT	+	LESSIVAT	(III)
100,0		19,6		21,4		59,0	
		RELIQUAT (Croûte) 41,0					

Ce bilan peut être minéralogiquement explicité de la façon suivante :



d'où le schéma général de l'évolution atmosphérique (fig. 13).

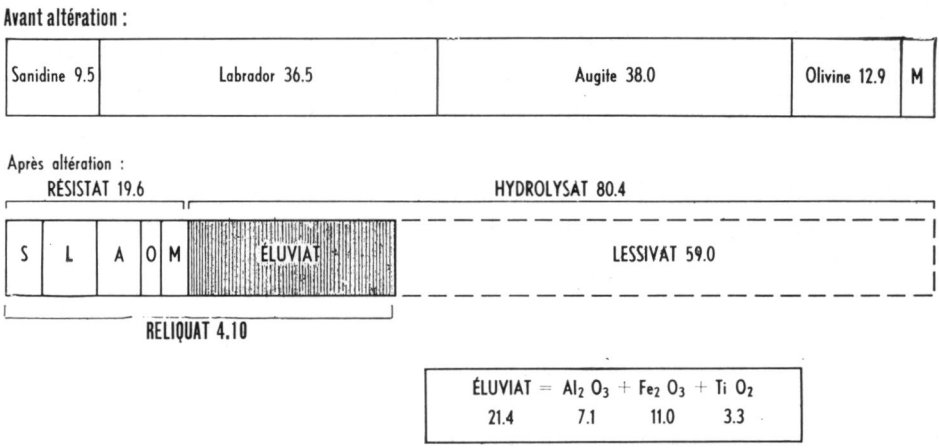


FIG. 13

2) *Échelle de décomposition des minéraux primaires.*

L'altération du Basalte ayant été très intense, puisqu'elle a atteint 80,4 p. 100 de la roche initiale, on peut essayer pour ce matériel de déterminer la proportion dans laquelle chaque constituant minéralogique primaire s'est décomposé au cours de l'expérience. Le tableau 23 rassemble le mode de calcul et les résultats relatifs à cette étude.

Il résulte finalement de l'examen de la colonne (d) du tableau 23 que :

1) L'altération des minéraux ferromagnésiens et des plagioclases calciques semble particulièrement intense (supérieure à 80 p. 100.)

2) La décomposition des feldspaths potassiques est incontestablement plus faible.

3) L'évolution des minéraux magnétiques opaques paraît inexistante.

TABLEAU 23

Minéraux	Basalte initial (%) (*a*)	Résistat (%) (*b*)	Différence (%) [(*a*)—(*b*)] (*c*)	Proportion décomposée(%) (*d*)
Sanidine	9,5	3,2	6,3	66
Labrador	35,5	6,5	29,0	81
Augite	38,0	4,5	33,5	89
Olivine	12,9	2,2	10,7	83
Apatite	1,1	(non dét.)	—	(non dét.)
Magnétite	3,0	3,2	—	0
Total	100,0	19,6	79,5	—

3) *Composition chimique de l'Hydrolysat et distribution générale des éléments.*

La composition chimique de l'Hydrolysat d'altération est aisément évaluée à partir du Lessivat (grâce au bilan isovolumétrique) et de l'Éluviat (par l'intermédiaire de la constitution minéralogique de la croûte ocre) [relation (III)]. Cette composition est indiquée dans le tableau 24.

TABLEAU 24

Éléments	Lessivat (*a*)	Éluviat (*b*)	Hydrolysat (*c*)
SiO_2	36,0	—	36,0
Al_2O_3	3,5	7,1	10,6
Fe_2O_3	0,1	10,9	11,0
TiO_2	1,0	3,4	4,4
MgO	6,2	—	6,2
CaO	9,1	—	9,1
Na_2O	2,0	—	2,0
K_2O	1,1	—	1,1
Total	59,0	21,4	80,4

A partir de là, on peut, en suivant la méthode exposée pour la lave de Volvic, préciser la distribution de tous les éléments pendant l'altération (tabl. 25).

Le bilan géochimique permet ainsi de classer les différents éléments cardinaux en trois catégories suivant leur comportement **dynamique** :

1) Les éléments qui, après décomposition, sont *entièrement* lessivés. Ce sont la silice (80 p. 100 du contenu originel), les alcalins et les alcalinoterreux.

2) Le fer qui s'est accumulé *quasi-intégralement* (99 p. 100) dans le Reliquat sous forme d'Hydrates amorphes et d'Hématite.

3) L'aluminium et le titane qui ont été *partiellement* éliminés dans les eaux de lessivage. La proportion accumulée *in situ* sous forme de Boehmite AlOOH et

d'Hydrates amorphes TiO_2, nH_2O représente néanmoins respectivement 67 p. 100 et 77 p. 100 du total libéré par hydrolyse.

TABLEAU 25

Éléments	Zone centrale (*a*)	Hydrolysat (*b*)	Proportion d'élément hydrolysé (%) (*c*)	Proportion d'élément lessivé (%) (*d*)	Différence = Proportion d'élément accumulé (%) (*e*)
SiO_2	45,2	36,0	79,5	79,5	—
Al_2O_3	12,2	10,6	87,0	28,5	58,5
Fe_2O_3	14,7	11,0	75,0	0,7	74,3
TiO_2	4,3	4,4	100,0	23,0	77,0
MgO	8,3	6,2	74,0	74,0	—
CaO	11,0	9,1	83,5	83,5	—
Na_2O	2,7	2,0	76,5	76,5	—
K_2O	1,6	1,1	69,0	69,0	—
Total	100,0	80,4	—	—	—

Les caractéristiques géochimiques de l'altération du Basalte en zone atmosphérique correspondent donc sensiblement à celles mises en évidence dans l'expérience précédente réalisée à partir de la lave de Volvic.

2. Évolution dans la zone de fluctuation phréatique (fig 11)

La *pellicule blanche* qui s'est régulièrement déposée à partir du 3e mois sur la paroi de verre du manchon phréatique (cf. cliché VI p. 116) a été partiellement récupérée pendant le 8e mois afin de procéder à une étude minéralogique. Le spectre X (fig.14) a indiqué alors la présence exclusive de **Gibbsite** [G. PEDRO (1958)] : raies à 4,81 (F) — 4,34 (m) — 3,19 (m) — 2,45 (f) — 2,38 (m) — 2,25 (f).

La composition chimique rappelée ci-contre :

$H_2O(+)$	=	30,3 p. 100
Al_2O_3	=	69,7 p. 100
Fe_2O_3	=	traces
SiO_2	=	néant
		100,0 p. 100

a permis en outre d'évaluer la teneur en Gibbsite par comparaison avec le minéral pur [H_2O = 34,6 p. 100 — Al_2O_3 = 65,4 p. 100]. On trouve ainsi 88 p. 100 du produit total.

La récupération définitive effectuée à la fin de l'essai a conduit à une nouvelle étude aux rayons X. Un spectre de **Gibbsite** bien cristallisée (fig. 15) a été encore obtenu : raies à 4,80 (F) — 4,33 (m) — 3,17 (m) — 2,45 (m) — 2,38 (m) — 2,25 (m)

— 2,04 (m) — 1,90 (m) ... mais une petite quantité de **Goethite** FeO_2H était en même temps mise en évidence par la présence de raies caractéristiques : 4,17 (mf) — 2,98 (f) — 2,69 (f) — 2,54 (m) — 2,41 (f) — 1,97 (m) [cf. tableau de référence 16 p. 130]

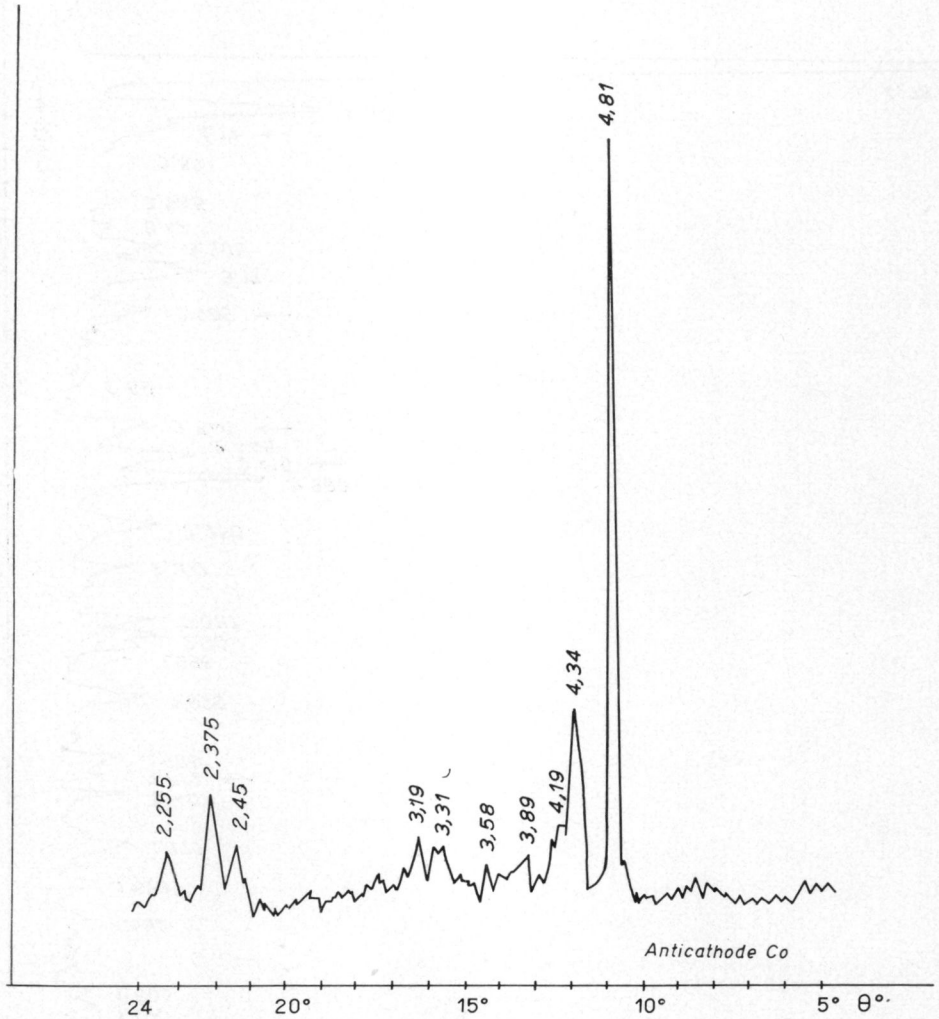


FIG. 14

Le dépôt final du manchon est donc constitué, comme dans le cas de la lave de Volvic, par de la Gibbsite associée à un peu de Goethite.

***

Les fragments de Basalte situés dans la zone phréatique, initialement noirs et compacts, apparaissent, à la fin de l'expérience, gris-beige et fragiles sur une épaisseur de 2 mm environ. Ils ne présentent au demeurant aucune trace de ferruginisation, *quelle que soit leur position par rapport au niveau du siphon.*

4,78
4,325
6,11
4,17
3,87
3,585
3,42
3,305
3,17
2,985
2,69
2,540
2,445
2,415
2,380
2,250
2,152
2,037
2,00
1,986
1,895
1,796
1,772
1,743
1,677
1,623
1,582
1,505
1,490
1,453
1,434
1,406
1,397
1,375
1,352
Anticathode Co
40°
35°
30°
25°
20°
15°
10°
θ°

FIG. 15

La patine superficielle (P) a été séparée au burin et analysée. Le tableau 26 rassemble les diverses déterminations ainsi que celles effectuées, à titre de comparaison, sur la zone sous-jacente (S).

L'étude minéralogique met en évidence dans la croûte externe de la **Gibbsite** caractérisée par les raies X à 4,80 (f) — 2,45 (m) — 2,35 (f) — 1,78 (f) et par le crochet endothermique à 300°C (fig. 16 : courbe 76).

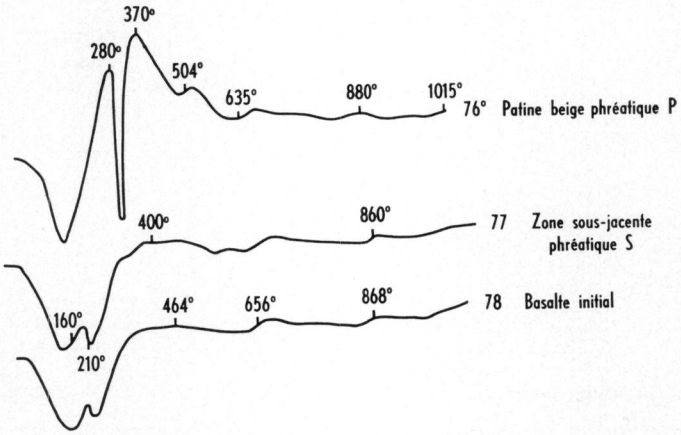


FIG. 16

TABLEAU 26

Éléments	Patine (P)	Zone sous-jacente (S)
SiO_2	39,2	44,9
Al_2O_3	17,3	12,1
Fe_2O_3	19,6	15,1
TiO_2	5,3	4,0
MgO	7,0	8,2
CaO	7,9	11,3
Na_2O	2,0	2,6
K_2O	1,7	1,8
Total	100,0	100,0
SiO_2/Al_2O_3	3,8	6,3
SiO_2/R_2O_3	2,2	3,5
Densité apparente	2,6	3,0
Susceptibilité magnétique massique χ [10^{-6} uem C.G.S] ...	1 600	1 800

Les remarques développées lors de l'étude de l'expérience Volvic (p. 132) restent valables dans ce cas : comme de l'aluminium a été lessivé à partir des fragments de la zone supérieure, il est probable que l'on se trouve ici dans un milieu où l'accumulation est, au moins partiellement, de type ABSOLU. Le calcul isovolumétrique, appliqué à la patine externe (P) conduit, dans ces conditions, à un bilan qui ne tra-

duit pas simplement la décomposition en zone phréatique mais qui est la résultante des éliminations et des apports extérieurs. La perte brute représente au total 13,3 p. 100 et se répartit de la façon indiquée dans le tableau 27.

TABLEAU 27

Éléments	Contenance de 1 cm³		Différence absolue (cg)	Élimination par rapport à la roche (%)
	Zone sous-jacente (S) (cg)	Patine (P) (cg)		
SiO_2	134,7	102,0	— 32,7	24,5
Al_2O_3	36,3	45,2	+ 8,9	—
Fe_2O_3	45,3	50,9	+ 5,6	—
TiO_2	12,0	13,4	+ 1,4	—
MgO	24,6	18,2	— 6,4	26,0
CaO	33,9	20,7	— 13,2	39,2
Na_2O	7,8	5,2	— 2,6	33,4
K_2O	5,4	4,4	— 1,0	18,5
Poids de 1 cm³ en centigrammes	300,0	260,0	— 40,0	—

Le bilan global isovolumétrique met ainsi en évidence :

— une élimination de la silice et des cations basiques (*) ;

— une permanence du fer et du titane au sein de la roche ;

— une augmentation de la teneur en alumine (126 p. 100) qui apparaît sous forme de **Gibbsite**.

On retrouve donc, pour la zone phréatique de l'expérience « Basalte », une évolution géochimique comparable à celle obtenue précédemment à partir de la lave de Volvic.

L'examen du dernier essai effectué sur Granite, roche structuralement et chimiquement différente, présente de ce fait un intérêt encore plus grand pour la recherche des conditions générales qui déterminent ce type d'altération.

III. — ESSAI SUR GRANITE

1. Altération atmosphérique.

a) Caractérisation générale du cortex d'altération

La décomposition des fragments de la zone atmosphérique est apparemment moins spectaculaire que dans le cas des roches microlitiques, du fait de l'absence d'une croûte extérieure *uniformément ocre* (cf. p. 116). Il y a bien aussi ferruginisation superficielle, mais celle-ci est *localisée* à l'emplacement des paillettes de biotite et dans les environs immédiats. Les feldspaths par contre restent blancs : ils ont perdu

cependant leur éclat naturel et sont devenus *poreux*. Quant aux grains de quartz, ils sont hyalins et luisants comme dans le Granite initial.

Par suite de la structure *grenue* du matériel, il n'y a donc pas eu formation en surface d'une croûte ferrugineuse homogène, mais apparition d'une sorte de **cortex spongieux** (F) qui donne à l'enveloppe externe un aspect de « pierre ponce » caractéristique [A. LACROIX (1913)].

Le passage de la couche altérée à la zone saine est toujours *insensible* et *progressif* de telle sorte qu'il a été impossible, d'une part de déterminer la proportion de roche intensément décomposée au cours de l'expérience et d'autre part d'isoler une esquille cohérente suffisamment représentative pour mesurer la densité apparente du cortex. On a pu seulement récupérer une certaine quantité de produits altérés par grattage *superficiel*, afin de procéder aux diverses déterminations.

L'étude granulométrique n'a pu être effectuée comme dans les essais antérieurs. En effet, si le cortex a perdu une partie de sa cohésion originelle, il n'en est pas pour autant devenu friable au point que ses divers constituants se séparent d'eux-mêmes au contact des doigts. Dans ces conditions, la granulométrie effectuée sur la poudre récupérée lors de la séparation mécanique n'aurait eu aucune signification *réelle*.

La susceptibilité magnétique a augmenté largement puisqu'elle est passée de 29.10^{-6} à 320.10^{-6} u.e.m. CGS/g. Elle est donc 11 fois plus importante dans l'enveloppe altérée que dans le Granite sain, ce qui est considérable par rapport aux valeurs obtenues dans le cas des roches volcaniques : respectivement 1,8 et 2,7 fois la valeur initiale pour Volvic et le Basalte (cf. p. 120 et p. 135). On a donc là une augmentation assez difficile à interpréter si l'on fait appel au *seul* effet de concentration des minéraux magnétiques initiaux ; il semble possible dans ces conditions qu'il y ait eu formation d'oxydes magnétiques *secondaires* et en particulier de γ Fe_2O_3 [E. LE BORGNE (1955)]. Mais leur existence reste naturellement à prouver.

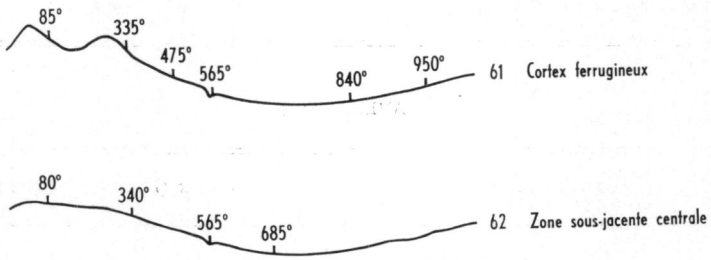


FIG. 17

La caractérisation minéralogique a été effectuée en utilisant les techniques de détermination habituelles. L'examen aux rayons X portant sur le cortex ferruginisé *global* n'a pas fait apparaître de minéraux de néoformation cristallisés. Mais la courbe d'analyse thermique (fig. 17 : courbe 61) met en évidence une petite quantité d'hydrates ferriques *amorphes* (discret crochet exothermique vers 320°C). Cet examen est toutefois insuffisant car il porte sur une poudre qui résulte d'un broyage du cortex, c'est-à-dire sur un matériel dans lequel les minéraux de néogenèse « éventuels » sont obligatoirement dilués. Il était donc nécessaire d'extraire par une méthode appropriée les constituants fins de la croûte *qui résultent réellement de l'altération*. Pour cela, on a agité, pen-

dant un petit moment dans un grand mortier de porcelaine, deux fragments provenant de la zone atmosphérique en présence d'une eau légèrement alcalinisée par une goutte d'ammoniaque (afin de favoriser la dispersion). On a recueilli ainsi une certaine quantité de produits fins « naturels » qui dans l'ensemble ne résultent pas d'un effet de broyage. La même opération a d'ailleurs été réalisée *simultanément* sur du Granite frais, à titre de référence.

TABLEAU 28

Éléments	Cortex (F)	Zone centrale (C)
SiO_2	66,1	66,7
Al_2O_3	15,1	14,2
Fe_2O_3 (1)	8,8	7,3
MgO	1,7	1,9
CaO	1,7	2,2
Na_2O	2,8	3,5
K_2O	3,8	4,2
Total	100,0	100,0
SiO_2/Al_2O_3	7,4	8,0
SiO_2/R_2O_3	5,5	6,0
Densité apparente	(2,1) (2)	2,5
Susceptibilité magnétique massique χ [10^{-6} u.e.m. C.G.S.]	320	29

(1) Comprenant TiO_2.
(2) Déterminée indirectement en appliquant le raisonnement isofer (cf. texte).

TABLEAU 29

Constituants	Cortex (F)	Zone centrale (C)
Quartz	31,9	26,1
Orthose	12,1	15,6
Oligoclase	29,9	40,2
Biotite	17,5	15,4
Minerais	3,2	2.7
Al_2O_3	3,6	—
Fe_2O_3	1,7	—
Total	100,0	100,0
Minéraux primaires (Résistat)	94,7	100,0
Oxydes libres **néogènes** (Éluviat)	5,3	—
Total	100,0	100,0

Les spectres X font alors apparaître sur les matériaux provenant du cortex superficiel un certain nombre de raies : 6,10 (m) — 2,33 (f) — 1,85 (mf), qui disparaissent après chauffage à 500°C. Ces raies, absentes du Granite de référence, traduisent inconstablement la présence d'une petite quantité de **Boehmite**.

La composition minéralogique (tabl. 29), déterminée par la méthode habituelle à partir des données chimiques (tabl. 28), montre alors que le cortex d'altération (Reliquat) est constitué *pondéralement* par 94,7 p. 100 de minéraux primaires non décomposés (Résistat) et par 5,3 p. 100 d'oxydes **libres** d'alumine et de fer (Éluviat) Ces derniers correspondent ainsi à la Boehmite et à la Stilpnosiderite mises en évidence au cours de l'étude minéralogique.

b) Bilan géochimique de l'altération atmosphérique

Il a été impossible, dans cet essai, d'appliquer *directement* le raisonnement isovolumétrique habituel puisque la densité apparente de l'enveloppe externe n'a pu être mesurée. On a donc été amené à utiliser une méthode **indirecte** basée essentiellement sur l'hypothèse du *maintien intégral* du fer au sein de la croûte externe. C'est là d'ailleurs une hypothèse vraisemblable étant donné que les deux expériences précédentes, conduites dans les mêmes conditions, ont montré la quasi-immobilité de cet élément au cours de l'altération atmosphérique. (vide infra p. 159) De cette manière, on a pu tout d'abord *calculer* la densité apparente du cortex à partir de la densité apparente du Granite sain (2,5) en appliquant le **raisonnement « isofer »** (on trouve alors 2,1), puis établir un bilan isovolumétrique comme dans les essais antérieurs. Le tableau 30 rassemble les résultats obtenus dans le cas du Granite.

TABLEAU 30

Éléments	Contenance de 1 cm³		Différence absolue	Élimination par rapport à la roche	Composition du lessivat atmosphérique
	Zone centrale (C) (cg)	Cortex (F) (cg)	(cg)	(%)	(%)
SiO_2	167,0	139,0	— 28,0	16,8	69,5
Al_2O_3	35,5	32,4	— 3,1	8,8	7,5
Fe_2O_3	18,2	18,2	—	—	—
MgO	4,7	3,6	— 1,1	23,5	3,0
CaO	5,5	3,6	— 1,9	34,5	5,0
Na_2	8,7	5,9	— 3,0	34,5	7,5
K_2O	10,5	7,6	— 2,9	27,5	7,5
Poids de 1 cm³ en centigrammes	250,0	210,0	— 40,0	—	100,0

Ainsi, en admettant le maintien intégral du fer au cours de l'altération, on peut mettre en évidence :

— l'élimination régulière de la silice, des alcalins et des alcalinoterreux.

— le comportement intermédiaire de l'alumine qui a été lessivée pour une part et s'est accumulée sous forme de **Boehmite** pour une autre part.

La tendance générale de l'altération atmosphérique développée sur un Granite est donc bien *identique* à celle qui avait été précisée antérieurement dans le cas des roches microlitiques.

***

La quantité totale d'éléments perdus par le Granite au cours de la décomposition atmosphérique a été déterminée grâce au raisonnement isovolumétrique « indirect » : c'est le Lessivat qui correspond à 16,0 p. 100 du contenu initial. Le cortex spongieux superficiel ou Reliquat d'altération représente donc la différence, soit 84,0 p. 100. Or, nous connaissons la composition minéralogique centésimale de ce cortex (tabl. 29), qui est constitué par 94,7 p. 100 de minéraux primaires (Résistat) et par 5,3 p. 100 de composés de néoformation (Éluviat). En ramenant alors à 84,0 p. 100 que représente effectivement le Reliquat par rapport à 100 de Granite originel, on obtient la répartition véritable : 79,5 p. 100 pour le Résistat et 4,5 p. 100 pour l'Éluviat.

La fraction de Granite qui a été réellement décomposée dans l'enveloppe externe (Hydrolysat) est donc de 20,5 p. 100 = [100-Résistat], ce qui constitue le 1/4 de la roche environ.

Le bilan général s'écrit ainsi :

ROCHE (Granite)	=	RÉSISTAT	+	HYDROLYSAT	(I)
100,0		79,5		20,5	

avec :

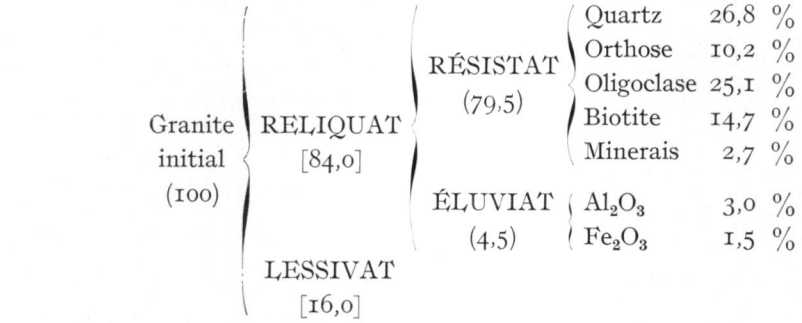
HYDROLYSAT	=	ÉLUVIAT (Néoformation résiduelle)	+	LESSIVAT (Éléments lessivés)	(II)
20,5		4,5		16,0	

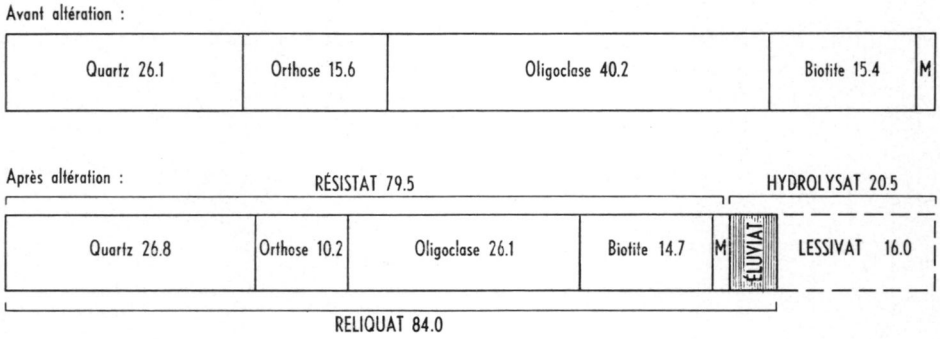
La relation (II) montre que la répartition des éléments libérés par l'altération s'établit comme suit : 3/4 lessivés et 1/4 accumulé *in situ*.

On arrive finalement au bilan global :

GRANITE	=	RÉSISTAT	+	ÉLUVIAT	+	LESSIVAT	(III)
100,0		79,5		4,5		16,0	
		RELIQUAT (Cortex) 84,0					

Ce bilan explicité conduit à la répartition minéralogique et à la représentation schématique suivante (fig. 18) :





$$\underset{4.5}{\text{ÉLUVIAT}} = \underset{3.0}{Al_2O_3} + \underbrace{Fe_2O_3 + TiO_2}_{1.5}$$

FIG. 18

On peut maintenant évaluer la *composition chimique de l'Hydrolysat* en partant de la composition du Lessivat, qui est déterminée grâce au bilan isovolumétrique et de la composition de l'Éluviat, qui découle de la constitution minéralogique du cortex superficiel (tabl. 31).

TABLEAU 31

Éléments	Lessivat (*a*)	Éluviat (*b*)	Hydrolysat (*c*)
SiO_2	11,1	—	11,1
Al_2O_3	1,2	3,0	4,2
Fe_2O_3	—	1,5	1,5
MgO	0,5	—	0,5
CaO	0,8	—	0,8
Na_2O	1,2	—	1,2
K_2O	1,2	—	1,2
Total	16,0	4,5	20,5

A partir de ce résultat, il est alors aisé de préciser la *distribution générale* de tous les éléments en utilisant la méthode indiquée dans les deux expériences précédentes (tabl. 32).

Ainsi, mis à part le fer dont l'accumulation intégrale a été posée comme hypothèse de calcul, le bilan géochimique permet de déterminer le comportement dynamique des différents éléments libérés au cours de la décomposition.

TABLEAU 32

Éléments	Zone centrale (*a*)	Hydrolysat (*b*)	Proportion d'élément hydrolysé (%) (*c*)	Proportion d'élément lessivé (%) (*d*)	Différence = Proportion d'élément accumulé (*e*)
SiO_2	66,7	11,1	16,8	16,8	—
Al_2O_3	14,2	4,2	29,5	8,8	20,7
Fe_2O_3	7,3	1,5	20,5	—	20,5
MgO	1,9	0,5	23,5	23,5	—
CaO	2,2	0,8	34,5	34,5	—
Na_2O	3,5	1,2	34,5	34,5	—
K_2O	4,2	1,2	27,5	27,5	—
Total	100,0	20,5	—	—	—

Ceux-ci se répartissent essentiellement en 2 catégories :

— La 1re comprend les éléments qui sont *totalement* lessivés. C'est le cas de la silice, des alcalins et des alcalinoterreux.

— La 2e est constituée uniquement par l'aluminium qui a un comportement *mixte* : il est en effet partiellement éliminé dans les eaux de lessivage (30 p. 100) et partiellement accumulé (70 p. 100) dans le Reliquat sous formes d'hydroxyde de type **Boehmite**.

***

En conclusion, le Granite soumis à l'altération atmosphérique a subi une évolution géochimique **analogue** à celle des autres types de roches utilisées au cours de cette expérience, en particulier à celle du Basalte qui pourtant constitue le pôle chimique *opposé*.

C'est là un résultat expérimental essentiel si l'on veut éclaircir le problème de l'interaction des paramètres pétrographiques et des facteurs climatiques dans les phénomènes de décomposition.

Remarque : Comme il est difficile d'être certain de la représentativité du cortex superficiel récupéré par grattage, il ne faut pas attribuer aux évaluations *quantitatives* de cet essai la même rigueur que celle qui s'attachait aux données similaires des essais sur roches microlitiques. En effet la structure du Granite, dont les grains sont de taille relativement importante (1 à 2 mm) par rapport aux microlites, ne se prête

pas à une séparation précise de l'enveloppe externe. Il aurait ainsi suffi d'incorporer une particule entière de quartz située à la limite de la zone altérée pour provoquer des variations sensibles dans la composition chimique du Reliquat. Les résultats ont néanmoins été indiqués, car ils constituent des points de repère qui sont toujours très utiles lors d'une étude à caractère synthétique.

2. Évolution dans la zone de fluctuation phréatique

Une différence fondamentale apparaît aussitôt entre l'expérience sur Granite et les essais effectués à partir des roches microlitiques, lorsque l'on étudie l'évolution dans la zone située au-dessous du niveau du siphon : en effet, dans le cas du Soxhlet « Granite », *il n'y a pas eu*, même après 26 mois d'expérience, *de pellicule blanche déposée sur la paroi de verre du manchon phréatique.*

En outre, les fragments de roche disposés dans cette zone sont restés cohérents ce qui les distingue des fragments altérés de la zone atmosphérique : les feldspaths sont un peu plus ternes que dans un Granite sain mais les micas sont encore noirs et brillants à la fin de l'essai, sauf dans la partie supérieure de la zone phréatique où ils ont subi une ferruginisation partielle (cf. p. 117). On a essayé quand même de récupérer la fraction fine « naturelle » de la surface des fragments en utilisant la technique de malaxage en présence d'eau ammoniacale : les quelques produits obtenus n'ont donné aux rayons X aucune raie caractéristique de minéraux de néogenèse. On a alors séparé au burin l'enveloppe extérieure : celle-ci, du fait de la cohésion du matériel, ne peut, en aucun cas, être considérée comme représentative et servir de base aux diverses études chimiques. Aussi l'a-t-on seulement fait passer, après pulvérisation, à l'analyse thermique différentielle pour pouvoir éventuellement mettre en évidence des composés amorphes. La courbe obtenue n'a présenté aucune modification par rapport à celle du Granite sain.

La zone de fluctuation phréatique apporte ainsi peu de choses dans ce dernier cas. Elle montre simplement que :

1) L'altération du Granite en dessous du niveau du siphon est *très faible* par rapport à la décomposition obtenue dans la partie atmosphérique.

2) L'alumine exportée de la zone supérieure ne se dépose pas, même partiellement, au sein de la zone phréatique comme cela avait été le cas dans les deux autres essais. Les conditions qui régnent dans cette partie de l'extracteur ne doivent donc pas correspondre à celles qui président généralement à l'individualisation de la Gibbsite bien cristallisée.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE L'ALTÉRATION EXPÉRIMENTALE EXAMEN DES LESSIVATS DE LA DÉCOMPOSITION

Les éléments chimiques évacués au cours de la décomposition expérimentale des roches ont été systématiquement recueillis dans le récepteur inférieur des Soxhlets et constituent le Lessivat des essais. Naturellement, c'est un Lessivat *global* dont il s'agit, puisqu'il est la *résultante* non seulement des migrations consécutives à l'altération en zone atmosphérique et en zone phréatique mais encore des éliminations dues à l'action constante de l'eau chaude sur les parois de verre de l'extracteur et du ballon. Néanmoins, il permet d'obtenir un certain nombre de données sur les phénomènes de décomposition qui vont compléter les résultats obtenus antérieurement au cours de l'étude sur les Reliquats d'altération.

I. — ÉTUDE GÉNÉRALE DU LESSIVAT D'ALTÉRATION

1. Détermination du taux de lessivage.

Nous avons appelé **taux de lessivage réel** *la quantité totale d'éléments chimiques éliminés* **en solution** *au cours de l'altération, rapportée au poids initial de la roche mère.*

La récupération périodique des lessivats expérimentaux concentrés à été effectuée

TABLEAU 33

Volume total du lessivage (litres)	Poids cumulés du résidu sec (en mg)		
	Volvic	Basalte	Granite
100	750	840	250
150	1 250	1 140	380
200	1 820	1 610	470
250	2 210	2 015	590
300	2 660	2 460	680
350	3 200	2 855	820
450	4 000	3 705	990

en général chaque fois que le drainage représentait un volume global de 50 litres cf. p. 50). Cette opération a donc permis de suivre le rythme de l'élimination pour les trois types de roches : il suffisait en effet, à chaque transvasement, de peser le résidu sec obtenu par dessiccation du liquide opalescent à l'étuve à 105°C. Les données recueillies régulièrement pendant les 450 premiers litres de l'expérience ont été rassemblées dans le tableau 33.

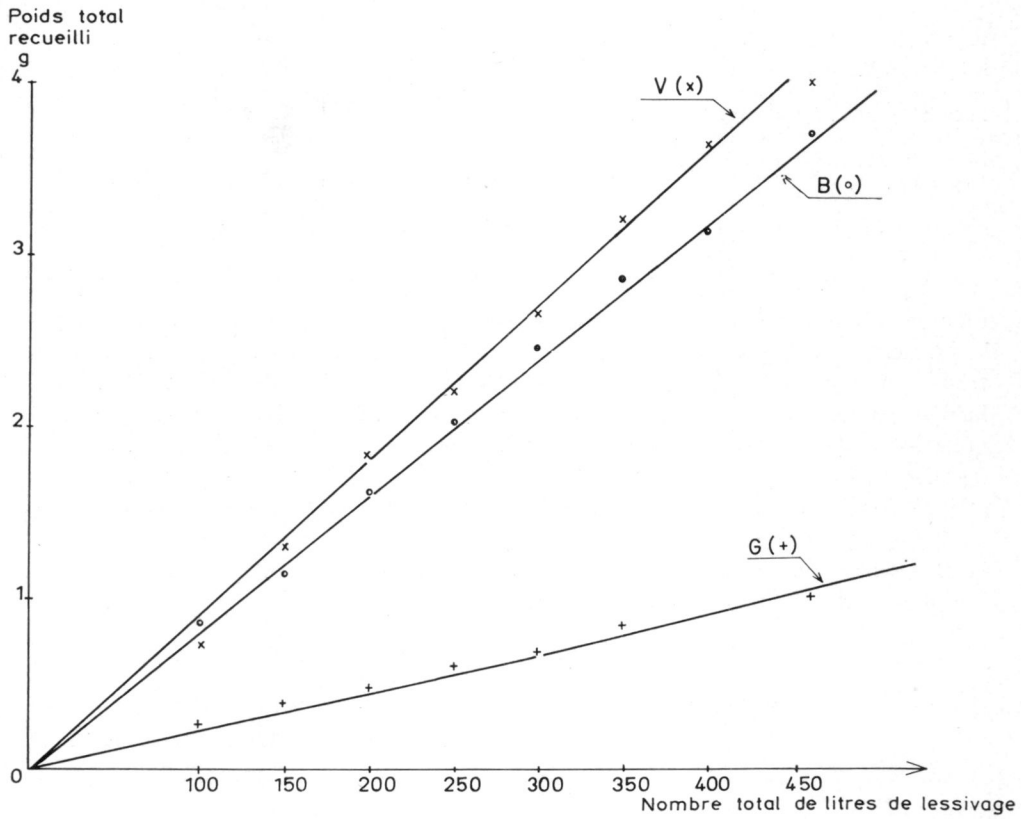


FIG. 19

Le graphique constitué à partir des données précédentes (fig. 19) permet ainsi de constater que l'élimination est *constante* quel que soit le matériel pétrographique utilisé, mais que la quantité d'éléments lessivés varie avec le type de roche. Elle a été en effet de 9,0 mg/l pour la lave de Volvic, de 8,0 mg/l pour le Basalte et de 2,2 mg/l dans le cas du Granite.

Des sondages effectués de temps à autre ultérieurement ont montré qu'il en a été ainsi tout le long de l'expérience. Dans ces conditions, le rythme de l'élimination a bien été invariable au cours de l'altération.

Cependant, pour la détermination du taux de lessivage, il était nécessaire de ne pas tenir compte de l'eau de constitution des lessivats, puisque celle-ci n'intervient pas dans les roches originelles. Aussi tous les calculs ultérieurs ont été réalisés

sur les résidus *calcinés* des suspensions (cf. courbes de thermobalance — fig. 20 — p. 162). On obtient alors les résultats nets du tableau 34.

TABLEAU 34

Essais	Volvic	Basalte	Granite	Témoin vide (T_1)
Poids de roche au départ (g)	215	300	200	—
Intensité de l'élimination totale (mg/l).....	7,9	7,0	2,0	0,2
Intensité de l'élimination (mg/l) pour 100 de roche	3,7	2,4	1,0	—

A partir de là, connaissant le volume global du lessivage, on a pu, pour chaque roche et en tenant compte de la valeur donnée par le Témoin (T_1), déterminer d'abord la quantité totale lessivée, puis le taux de lessivage réel. Enfin, pour comparer les trois roches en valeur absolue, on a évalué le taux de lessivage correspondant à un *même* volume de l'écoulement (**taux de lessivage absolu**), ce qui est aisé puisque l'élimination a été constante au cours de l'expérience. Le calcul effectué pour un volume de 1 950 litres (ce qui correspond au drainage total de l'essai sur Granite) a montré que ce dernier paramètre était respectivement de 7,0 ; 4,5 et 1,8 dans le cas de Volvic, du Basalte et du Granite (tabl. 35). La lave de Volvic a donc été la roche la plus sensible au lessivage (1,5 fois plus que le Basalte) et le Granite, le matériel le plus résistant (4 fois plus que Volvic).

TABLEAU 35

Essais	Volvic	Basalte	Granite
Volume total du lessivage (litres).....	1450	1650	1950
Poids total lessivé après correction (g)	11,2	11,3	3,6
Taux de lessivage réel (% roche initiale).....	5,2	3,8	1,8
Taux de lessivage *absolu* (% roche initiale et pour 1 950 litres)	7,0	4,5	1,8

En conclusion, l'évaluation quantitative des lessivats a permis de mettre en évidence un résultat fondamental pour l'étude des phénomènes d'altération : *l'intensité de l'élimination a été, dans les conditions de l'expérience,* **constante** et **spécifique** *pour chaque type de roche.* Ce fait, joint à l'importance de la masse de roches altérées, montre que, contrairement à bien des essais antérieurs, il ne s'agit pas ici de phénomènes affectant des fractions plus ou moins modifiées par la préparation des échan-

tillons ; c'est bien un comportement global de chaque roche qui semble avoir été réalisé. Naturellement, si l'expérience se poursuivait jusqu'à la transformation totale du matériel traité, il faudrait s'attendre à voir les coefficients diminuer du fait des profondes modifications qui appaîtraient alors dans le milieu en évolution.

2. Composition chimique des eaux de lessivage

L'analyse chimique a été effectuée sur des lessivats *partiels* correspondant à trois périodes de drainage : [0 — 450 litres], [450 — 1 000 litres], [1 000 — Arrêt], dans le cas des roches microlitiques et à deux périodes [0 — 1 000 litres], [1 000 — 1 950 litres (arrêt)] pour le Granite où l'intensité de l'élimination était moins prononcée.

TABLEAU 36

	Période de lessivage	I [0-450 litres]	II [450-1 000 litres]	III [1 000-1 450 litres]
Volvic	SiO_2	69,1	74,0	74,9
	Al_2O_3	17,5	13,0	11,5
	Fe_2O_3	traces	traces	traces
	MgO	0,6	0,9	0,9
	CaO	3,8	3,3	3,3
	Na_2O	6,4	6,5	7,1
	K_2O	2,6	2,3	2,3
	Total	100,0	100,0	100,0
	Périodes de lessivage	I [0-450 litres]	II [450-1 000 litres]	III [1 000-1 450 litres]
Basalte	SiO_2	67,8	66,1	69,9
	Al_2O_3	11,8	13,3	12,0
	Fe_2O_3	traces	traces	traces
	MgO	2,1	1,8	2,0
	CaO	5,3	5,1	5,4
	Na_2O	9,8	9,8	5,7
	K_2O	4,2	3,9	3,2
	Total	100,0	100,0	100,0
	Périodes de lessivage	I [0-1 000 litres]		II [1 000-1 950 litres]
Granite	SiO_2	77,2		76,0
	Al_2O_3	8,2		7,8
	Fe_2O_3	traces		traces
	MgO	1,2		0,8
	CaO	3,0		2,5
	Na_2O	7,5		9,5
	K_2O	2,9		3,4
	Total	100,0		100,0

Elle a été réalisée en même temps sur le produit global obtenu dans le Soxhlet « Témoin » (T_1) ce qui a permis de calculer, par litre d'écoulement, la quantité d'éléments extraits à partir du verre Pyrex constituant l'appareil. [tableau. 38 — colonne (4)]. La répartition des éléments dans les différents lessivats a donc pu être évaluée correctement pour chaque période de drainage (résultats indiqués dans le tableau 36). On constate ainsi que la composition des eaux de lessivages pour chaque type de roche est restée pratiquement *constante* pendant *toute* la durée des expériences.

TABLEAU 37

	Éléments	Volvic	Basalte	Granite
Lessivat moyen	SiO_2	72,7	67,6	76,6
	Al_2O_3	14,0	12,4	8,0
	Fe_2O_3	traces	traces	traces
	MgO	0,8	1,9	1,0
	CaO	3,4	5,2	2,8
	Na_2O	6,7	9,2	8,5
	K_2O	2,4	3,7	3,1
	Total	100,0	100,0	100,0
	SiO_2/Al_2O_3	8,8	9,1	16,2
	$\frac{SiO_2}{[Al_2O_3 + MgO]}$	7,7	6,6	12,0
	$L = \frac{SiO_2}{MgO + CaO + Na_2O + K_2O}$	5,6	3,5	5,4
Roche	$R = \frac{SiO_2 \text{ combiné}}{MgO + CaO + Na_2O + K_2O}$	3,3	1,5	3,5

Les données précédentes nous conduisent en outre à déterminer, dans le cas des trois essais, la composition centésimale du lessivat moyen (tabl. 37), la répartition pondérale par litre de lessivage (tabl. 38), et enfin le degré d'élimination de *chaque élément* [tabl. 39 — colonne (3)].

Il résulte de cet ensemble de données que les différents lessivats sont caractérisés, *quel que soit le type de roche,* par des traits communs qui traduisent une dynamique **similaire** de l'altération. Dans tous les cas en effet, on constate :

1) une élimination importante de la silice ; la teneur dans les lessivats est toujours *supérieure* à celle des roches initiales.

2) un certain entraînement de l'aluminium : ce dernier n'est cependant pas comparable à celui de la silice, puisque le paramètre SiO_2/Al_2O_3 dans les lessivats (tabl. 37) est nettement plus élevé que dans les matériaux originels (tabl. 1).

3) une absence totale de fer dans les eaux de drainage (cf. à titre indicatif, la teneur en fer déterminée par spectrographie — Tabl. 38). Cet élément est donc entièrement maintenu dans le Reliquat, ce qui prouve que le raisonnement isofer utilisé dans le cas de l'altération atmosphérique sur Granite (vide supra p. 149) constitue une hypothèse raisonnable de calcul.

TABLEAU 38

Éléments	Composition moyenne du litre de lessivage (γ/l)			
	p. 100 de Roche			Témoin (T_1)
	Volvic (1)	Basalte (2)	Granite (3)	(4)
SiO_2	2 689	1 622	766	142
Al_2O_3	518	298	80	12
MgO	30	45	10	—
CaO	126	125	28	—
Na_2O	248	221	85	11
K_2O	89	89	31	9
Total	3 700	2 400	1 000	174
Fe_2O_3 (dosage par spectrographie)	0,5	0,4	0,1	—

4) une élimination notable des cations basiques, principalement de Na_2O, CaO et K_2O.

***

On retrouve ainsi par l'étude de la composition des lessivats GLOBAUX la tendance générale de l'altération expérimentale telle qu'elle était apparue, du point de vue dynamique, lors de l'examen des produits résiduels : *entraînement important de la silice et des bases par rapport aux autres éléments des roches.*

Il peut être intéressant dans ces conditions de déterminer le coefficient moléculaire $L = \frac{SiO_2}{MgO+CaO+Na_2O+K_2O} = \frac{SiO_2}{Bases}$ du **Lessivat** [G. PEDRO (1961)], puisque ce rapport correspond géochimiquement, *dans une altération de ce type*, aux paramètres SiO_2/Al_2O_3 ou SiO_2/R_2O_3 du **Reliquat**. Les valeurs ont été déterminées pour les trois lessivats (tabl. 37). Si on les compare alors aux valeurs du rapport moléculaire : $R = \frac{SiO_2 \text{ combiné}}{Bases}$ établies pour les roches originelles, on constate que dans les trois essais, L est *supérieur* à R, ce qui veut dire essentiellement que *la silice a été plus facilement éliminée que les bases, quel que soit le matériel de départ.*

C'est là un fait expérimental net, et d'autant plus typique qu'il était admis jusqu'alors que dans la décomposition des silicates, les cations basiques étaient toujours les plus facilement extraits.

***

Enfin, on peut évaluer la composition chimique du « Reliquat moyen » [tabl, 39 ,colonnes (4) et (5)] en enlevant du poids total de chaque élément contenu dans 100 de roche saine [colonne (2)], la quantité globale qui en a été éliminée au cours de l'altération [colonne (1)]. C'est là une donnée qui n'a évidemment *aucune signi-*

TABLEAU 39

Roche	Éléments	Poids total lessivé pour 100 de roche (1)	Poids initial pour 100 de roche (2)	Lessivage en % (3)	Poids total non lessivé pour 100 de roche (4)	Composition du Reliquat *moyen* (%) (5)
Volvic	SiO_2	3,92	57,0	6,9	53,08	56,4
	Al_2O_3	0,76	19,3	3,9	18,54	19,6
	Fe_2O_3 (1)	—	10,2	—	10,20	10,8
	MgO	0,04	4,5	0,9	4,46	4,7
	CaO	0,18	4,5	4,0	4,32	4,5
	Na_2O	0,37	2,0	18,5	1,63	1,5
	K_2O	0,13	2,5	5,2	2,37	2,5
	Total	5,40	100,0	—	94,60	100,0
Basalte	SiO_2	2,51	43,5	6,0	40,99	42,5
	Al_2O_3	0,49	11,9	4,1	11,41	11,9
	Fe_2O_3 (1)	—	20,6	—	20,60	21,4
	MgO	0,08	8,5	0,9	8,42	8,8
	CaO	0,21	11,1	1,9	10,89	11,3
	Na_2O	0,36	2,7	13,0	2,34	2,5
	K_2O	0,15	1,7	9,0	1,55	1,6
	Total	3,80	100,0	—	96,20	100,0
Granite	SiO_2	1,36	67,7	2,0	67,34	67,9
	Al_2O_3	0,14	14,4	1,0	14,20	14,3
	Fe_2O_3 (1)	—	6,6	—	6,60	6,7
	MgO	0,02	1,9	1,0	1,88	1,9
	CaO	0,05	2,2	2,3	2,15	2,2
	Na_2O	0,17	3,2	5,3	3,03	3,0
	K_2O	0,06	4,0	1,5	3,94	4,0
	Total	1,80	100,0	—	98,20	100,0

(1) Fe_2O_3 et divers : TiO_2, MnO, P_2O_5.

fication réelle, puisque les roches n'ont pas, au cours des essais, subi une altération uniforme et également répartie dans la masse (Dans certaines zones de surface la décomposition a été assez intense, alors que dans les niveaux intérieurs elle a été pratiquement inexistante). Mais on aurait pu penser que l'étude de la composition de ce Reliquat moyen, par comparaison avec la constitution initiale des roches, apporte des renseignements précieux sur la dynamique chimique de l'altération. Or si l'on

examine les données recueillies dans la colonne (5) du tableau 39, on constate que celles-ci sont d'autant plus nettes que la roche a été plus attaquée (cas de Volvic par comparaison avec le Granite), mais que pour l'ensemble des 3 essais, la décomposition n'a pas été suffisamment *massive* pour que les résultats obtenus soient significatifs.

Il résulte dans ces conditions que la détermination analytique de la composition chimique du résiduel « global », dans le cas d'altération de *faible* amplitude ou difficile à localiser, n'apporte que très peu d'éléments sur la tendance des processus géochimiques en cours. Par contre, l'étude des eaux de drainage semble infiniment plus intéressante : les lessivats expérimentaux viennent de montrer en effet que le *seul* examen de leur composition chimique permettait de déterminer la dynamique de l'altération mise en jeu, *quelle que soit l'importance de la fraction de roche-mère atteinte par le phénomène.*

Conclusion

L'examen des Lessivats expérimentaux semble ainsi représenter une méthode particulièrement expressive pour caractériser les phénomènes de décomposition :

— Il a confirmé tout d'abord l'ensemble des données qui avaient été obtenues antérieurement lors de l'étude des Reliquats d'altération.

— Il a permis en outre de mettre en évidence, pour les conditions expérimentales des essais, deux faits essentiels :

1) Le taux de lessivage global et le taux d'élimination caractérisant *chaque élément chimique* semblent bien déterminés pour une roche donnée.

2) La répartition *dynamique* des divers éléments est sensiblement *identique*, dans ses traits généraux, quel que soit le type de roche.

— Il a montré enfin la possibilité d'une élimination abondante de la silice qui, dans certains processus d'altération naturelle, peut même être relativement plus importante que le lessivage des cations basiques.

II. — NATURE ET ÉVOLUTION DES LESSIVATS D'ACCUMULATION

Les éléments lessivés et entraînés pendant la décomposition expérimentale des roches se déversent au fur et à mesure dans le ballon du Soxhlet où ils se concentrent progressivement.

Au bout d'un certain temps, variable suivant le type de roche, une *suspension d'une opalescence blanc-laiteuse*, alcaline (tabl. 8. p. 115), apparaît ainsi dans le récepteur des 3 essais. C'est le **Lessivat d'accumulation** dont il faut maintenant déterminer la nature et préciser l'évolution.

1. Étude générale

Le Lessivat d'accumulation se présente toujours sous la forme d'une suspension colloïdale homogène, qui est constituée essentiellement par des particules de taille microscopique (bien inférieure à 2 μ) dont la décantation est fort lente. Si on laisse néanmoins le liquide en repos pendant un temps suffisamment long, on arrive à obtenir finalement le dépôt de la majeure partie des particules dispersées. Cette

opération, qui a été réalisée dans certains cas après une décantation d'une durée de 6 mois, a permis de séparer ainsi les particules blanches dispersées d'une phase liquide légèrement louche contenant des éléments en solution ou en pseudosolution.

De cette façon, l'étude des lessivats a pu être effectuée, non seulement sur la suspension globale mais encore, et quelquefois simultanément, sur ses deux phases constitutives : phase dispersée et phase liquide.

a) Caractérisation des résidus secs

La dessiccation à l'étuve à 105°C du lessivat global conduit à des *poudres blanches* caractéristiques, qui ont été soumises tout d'abord aux techniques habituelles de détermination :

Le spectre de rayons X réalisé sur la poudre totale ne met pas en évidence de raies de diffraction ; seul, un *halo* diffus vers 3,40 Å apparaît au-dessus du fond

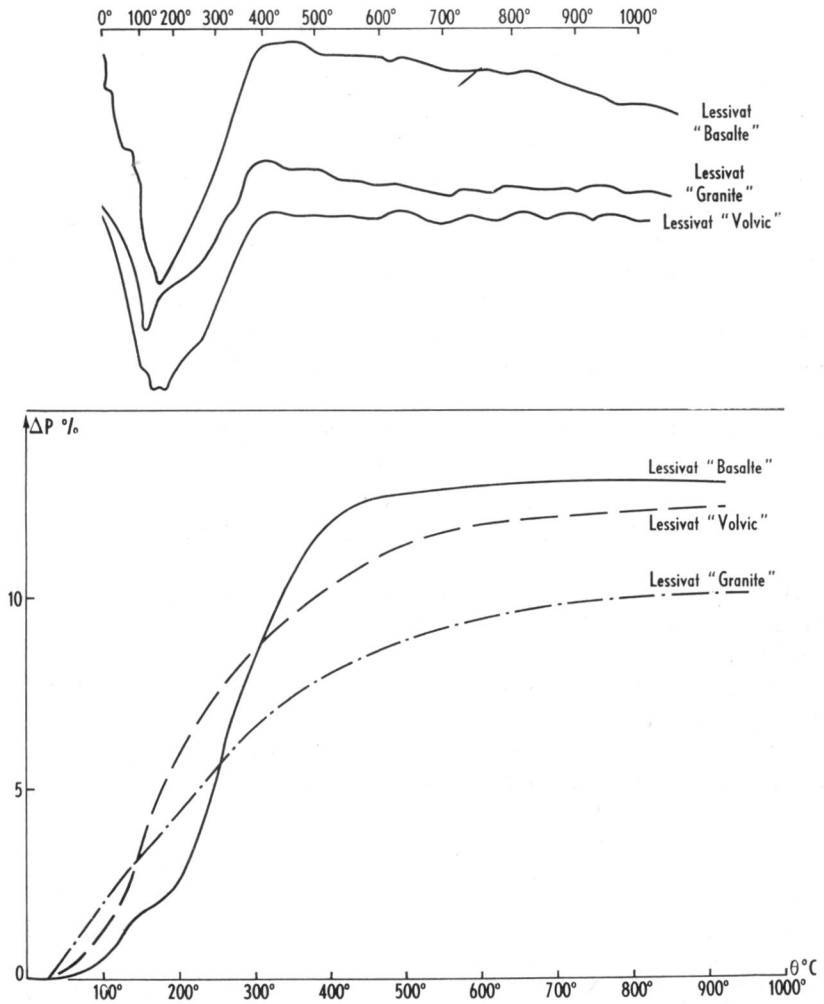


Fig. 20

continu. Ce halo se retrouve dans le diagramme fourni par les seuls éléments colloïdaux, mais est absent de celui obtenu à partir du résidu sec de la solution. Il semble donc caractéristique de la phase dispersée du Lessivat.

Les courbes de déshydratation réalisées à la thermobalance sur le produit total indiquent une perte de poids global allant de 10 à 15 p. 100 suivant le type de roche (fig. 20). Celle-ci, qui est graduelle et sans flexure prononcée, se termine toujours vers 5 à 600°C.

Enfin, *les courbes d'analyse thermique différentielle* sont essentiellement caractérisées par un large crochet endothermique de départ dont le maximum correspond à 150°C environ (fig. 20 et 21).

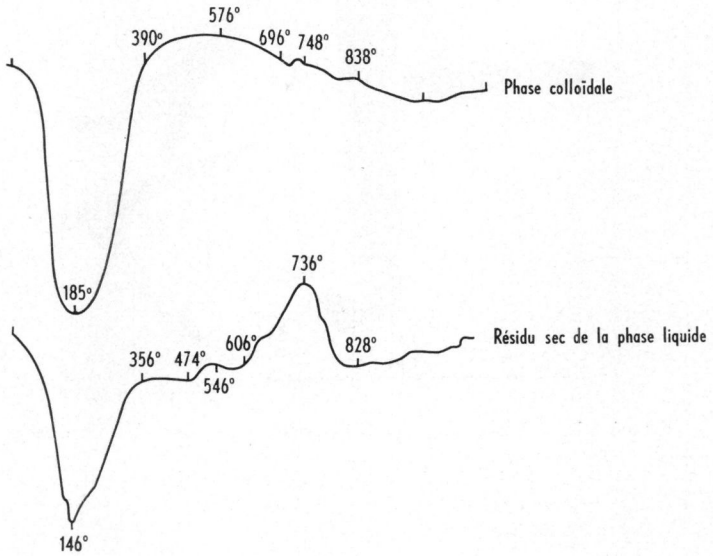


FIG. 21

***

Ainsi, ce premier groupe de techniques établit la nature essentiellement **amorphe** de la phase colloïdale des lessivats d'accumulation.

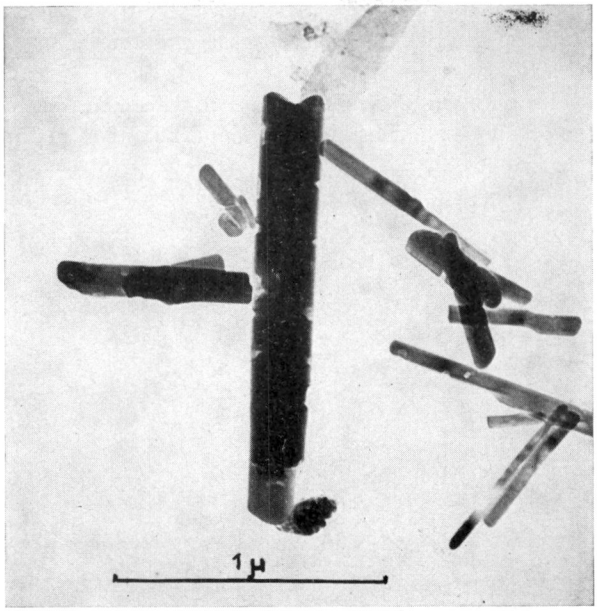
b) EXAMEN DES SUSPENSIONS EN MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE

Le microscope électronique permet d'examiner la morphologie de la phase dispersée. Il met ainsi en évidence une *abondante* masse de produits amorphes au milieu de laquelle un certain nombre de particules d'essence cristalline peuvent çà et là être distinguées. [A. OBERLIN, S. HÉNIN et G. PEDRO (1958)].

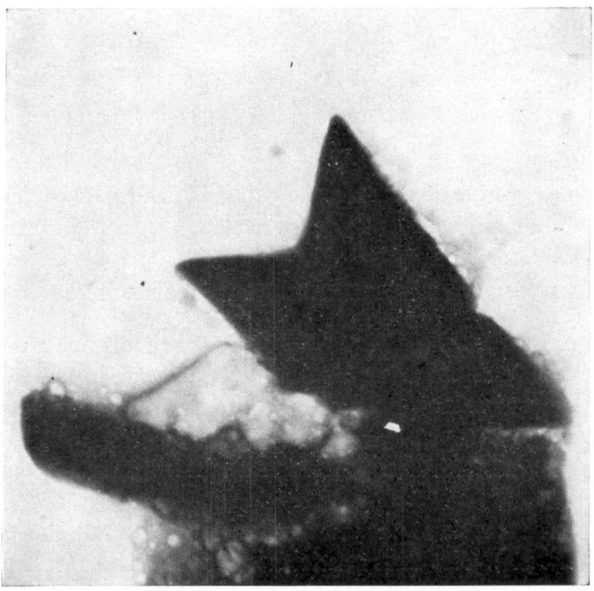
— **Les Éléments cristallisés** appartiennent généralement à deux types principaux :

1) le premier est caractérisé par une forme allongée dont les bords sont fréquemment corrodés (cliché XI). Certaines particules présentent même des angles rentrants suggérant une macle (cliché XII). C'est là un faciès microscopique comparable à celui des cristaux de FELDSPATHS.

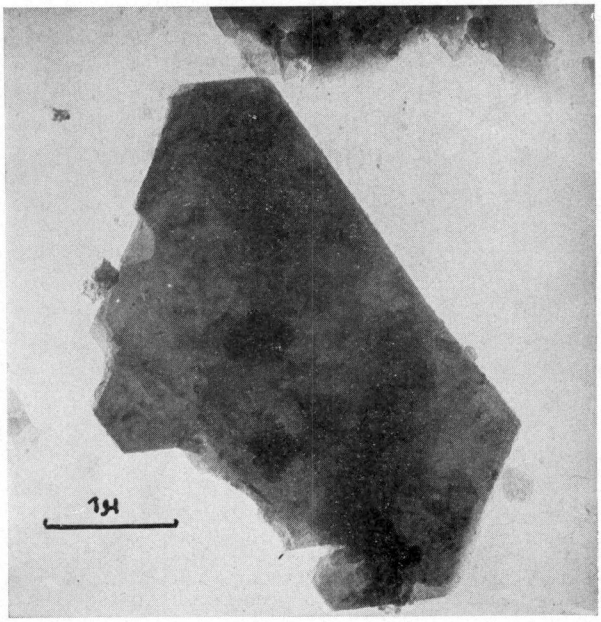
2) le deuxième type est particulier à l'essai sur Granite. Il apparaît sous la forme de minces plaquettes hexagonales à contours plus ou moins déchiquetés qui rappellent la texture habituelle des MICAS (clichés XIII, XIV, XV, XVI).



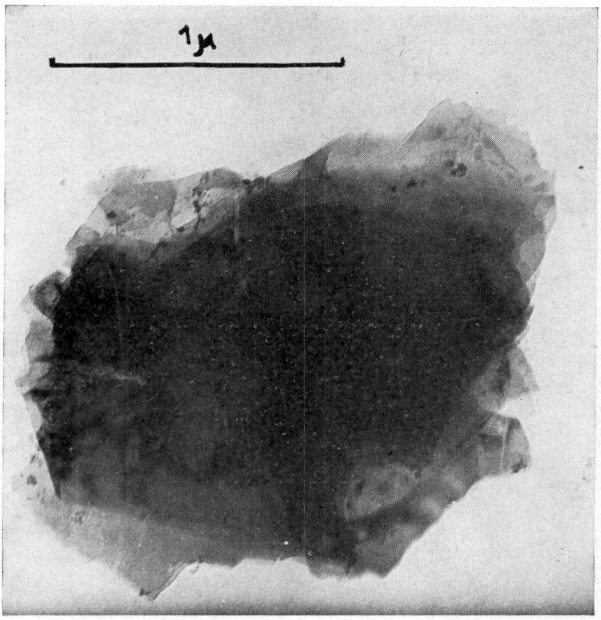
CLICHÉ XI. — *Essai sur granite. Microcristaux de feldspaths* (× 36 000)



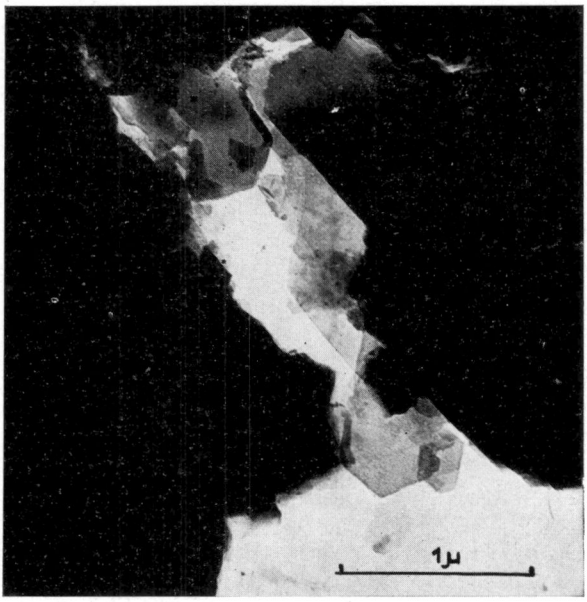
CLICHÉ XII. — *Essai sur granite*
Aspect caractéristique de macle feldspathique (× 36 000)



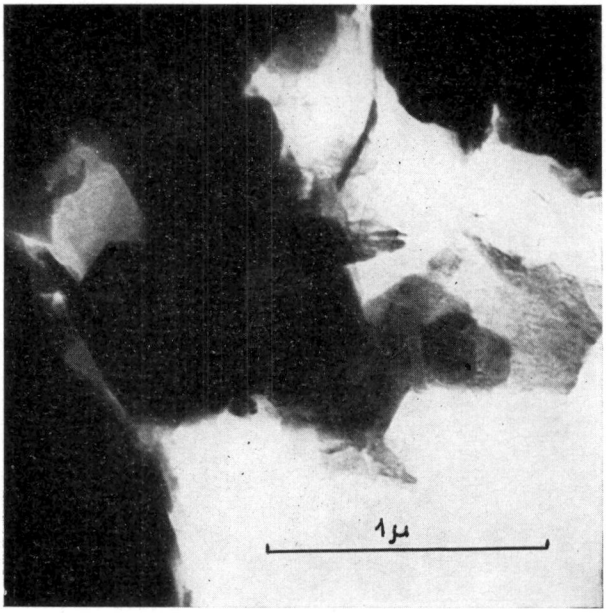
CLICHÉ XIII. — *Essai sur granite. Plaquette hexagonale de biotite* (× 17 000)



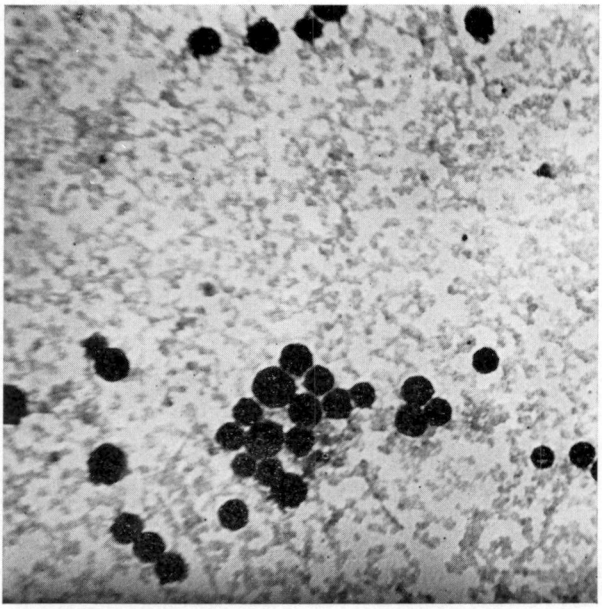
CLICHÉ XIV. — *Essai sur granite*
Plaquette micacée à contour déchiqueté (× 36 000)



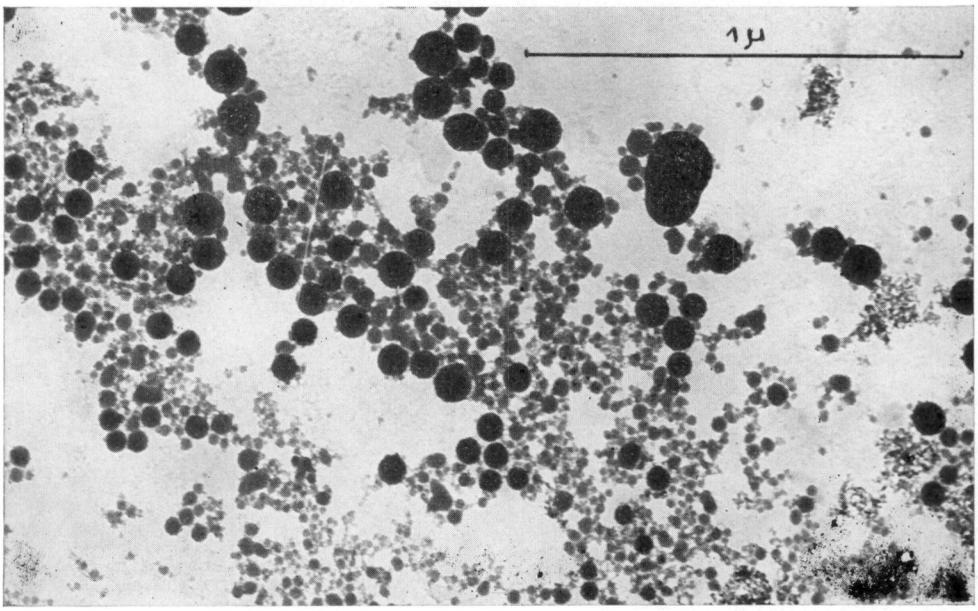
CLICHÉ XV. — *Essai sur granite. Fissuration géométrique des micas* (× 26 000)



CLICHÉ XVI. — *Essai sur granite. Microfissuration des micas* (× 37 000)



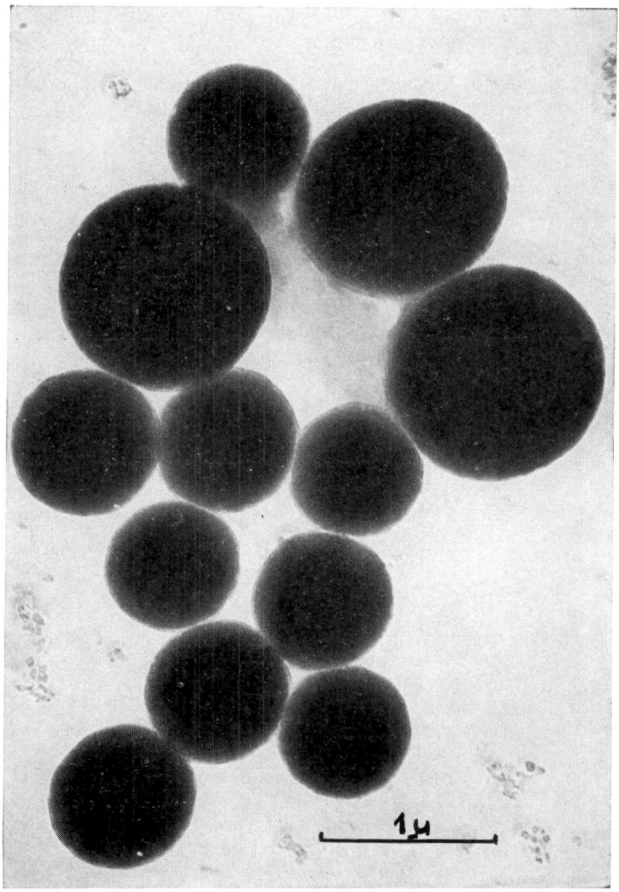
CLICHÉ XVII. — *Type de faciès sphérulaire on remarque aussi quelques globules* (× 40 000)



CLICHÉ XVIII. — *Passage du faciès sphérulaire au faciès globulaire* (× 58 000)

Ainsi, un petit nombre de minéraux primaires, caractérisés par une dimension microscopique et un faciès géométrique net, peut être entraîné dans les ballons pendant les opérations de lessivage. Ce résultat, déjà constaté au cours de l'étude de l'altération naturelle d'un Granite en case lysimétrique [G. PEDRO (1961)], nous a fait alors entrevoir la possibilité d'une sorte de division des espèces cristallines par *microclivages* au cours de la première étape de la décomposition *chimique* des minéraux.

— **Les Éléments amorphes** sont de beaucoup les plus importants et les plus typiques des suspensions. Deux faciès morphologiques sont particulièrement nets dans les différents lessivats :



CLICHÉ XIX. — *Type de faciès globulaire* (× 23 500)

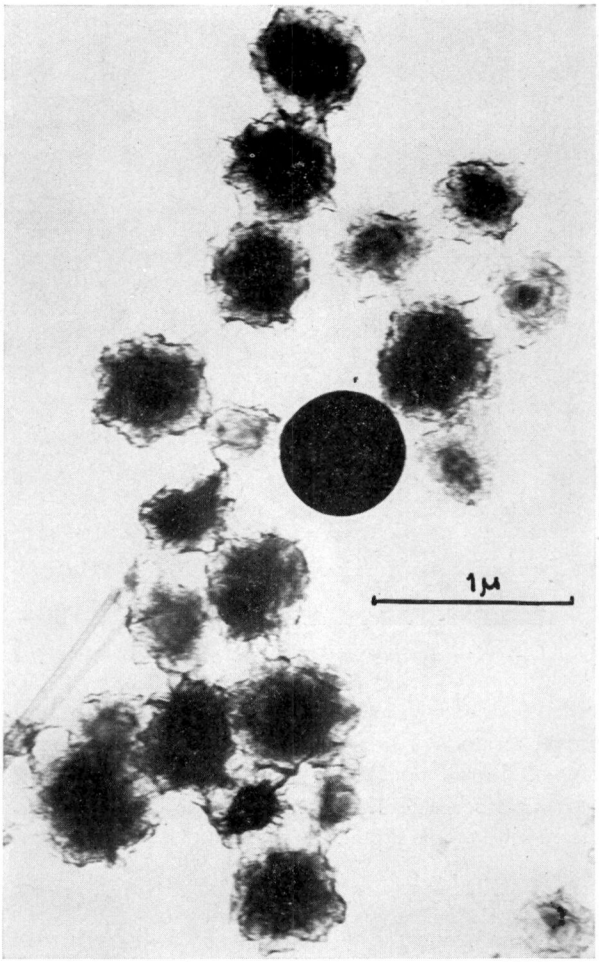
1) Le faciès SPHÉRULAIRE constitué par la juxtaposition d'un grand nombre de particules rondes de très petite taille (30 à 40 Å) (clichés XVII et XVIII).

2) Le faciès GLOBULAIRE représenté par des boules sphériques noires dont le diamètre varie entre 400 Å et 2 µ [1] (cliché XIX). Ces globules semblent être

[1] Les faciès sphériques existent *réellement* dans la suspension ainsi que l'ont montré les déterminations de J. Chaussidon sur la diffusion de la lumière.

constitués la plupart du temps par l'agglomération d'une multitude de sphérules élémentaires, ainsi que cela ressort de l'examen de certaines photos (cliché XVII).

A côté de ces deux faciès, un troisième type morphologique a pu être mis en évidence dans le cas du Lessivat « Volvic ». Il se présente sous un aspect PSEUDO-POLYÉDRIQUE (cliché XX) (par opposition aux deux faciès précédents essentiel-



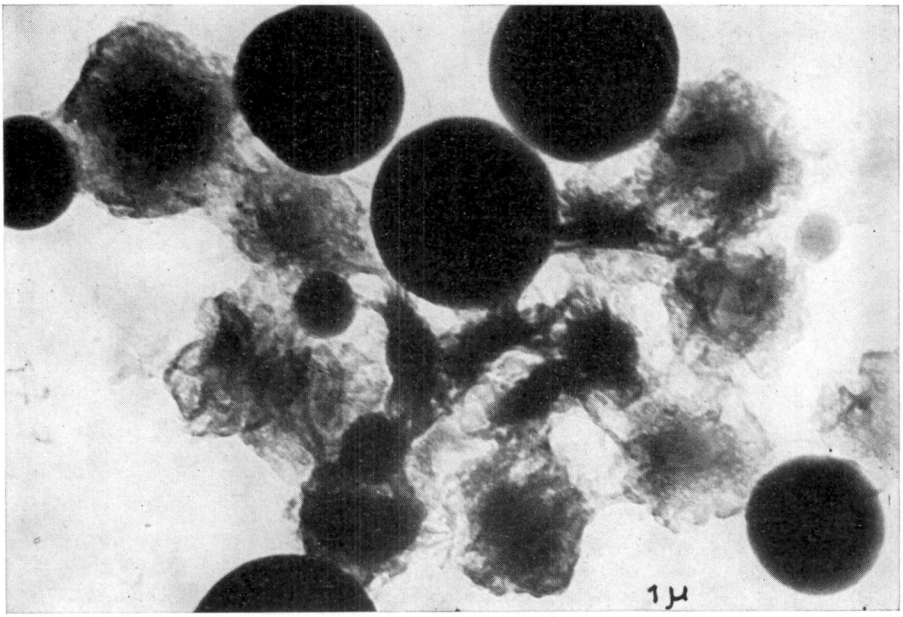
CLICHÉ XX. — *Essai sur lave de Volvic. Faciès pseudopolyédrique* (× 26 000)

lement arrondis), qui paraît être le résultat de l'enchevêtrement désordonné de filaments ou de voiles microscopiques autour d'un noyau central opaque (clichés XXI et XXII).

Enfin, en plus des examens strictement morphologiques, quelques essais de microdiffraction électronique ont été en même temps effectués sur la phase colloïdale (Me A. OBERLIN). Comme ils ont toujours abouti à des résultats négatifs, on a ainsi une confirmation définitive du caractère non cristallin des particules de la suspension colloïdale.

c) Constitution chimique des lessivats

La composition chimique totale des lessivats d'accumulation a été indiquée antérieurement lors de l'étude générale des eaux de drainage (tabl. 37 et 38, p. 158 et 159). Mais il est nécessaire de déterminer maintenant la répartition des diffé-

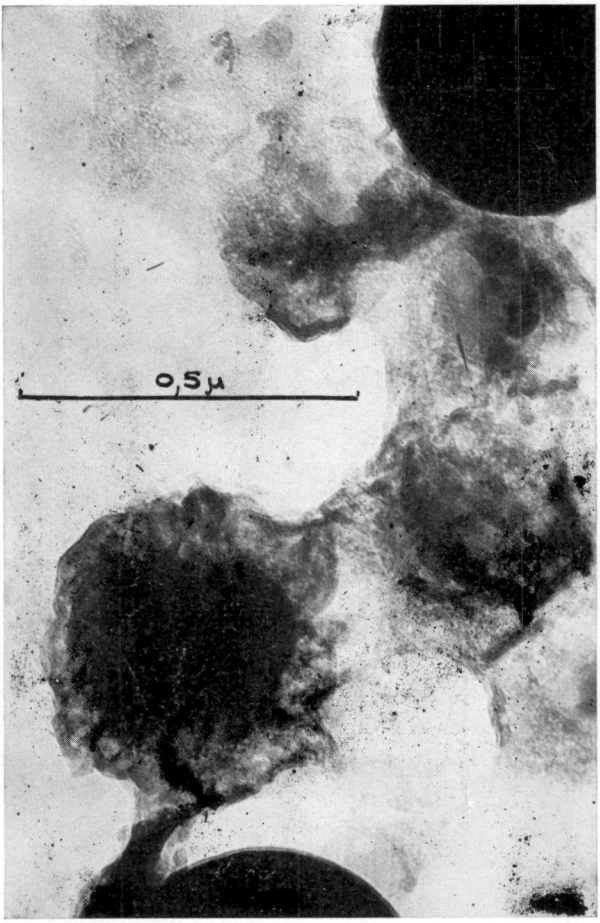


Cliché XXI. — *Essai sur lave de Volvic. Faciès pseudopolyédrique* (× 54 000)

rents éléments entre les deux phases constitutives du lessivat global. L'étude a été réalisée, par exemple, sur une suspension provenant de la deuxième période de lessivage [450 — 1 000 litres] de l'essai sur Volvic. Les déterminations analytiques, effectuées simultanément sur la phase dispersée et la phase liquide, ont abouti aux compositions centésimales consignées dans le tableau 40.

TABLEAU 40

Éléments	Phase liquide (%)	Phase dispersée (%)
SiO_2	46,6	82,0
Al_2O_3	2,2	16,0
MgO	0,2	1,1
CaO	14,2	0,2
Na_2O	28,0	0,3
K_2O	8,8	0,4
Total	100,0	100,0



CLICHÉ XXII. — *Essai sur lave de Volvic. Constitution des Pseudopolyèdres* (× 90 000)

TABLEAU 41

Éléments	Phase liquide (%)	Phase dispersée (%)	Lessivat total (%)
SiO_2	10,40	63,60	74,00
Al_2O_3	0,50	12,50	13,00
MgO	0,05	0,85	0,90
CaO	3,25	0,05	3,30
Na_2O	6,30	0,20	6,50
K_2O	2,00	0,30	2,30
Total	22,50	77,50	100,00

On note ainsi que la phase colloïdale est essentiellement constituée par de la **silice** (82,0 p. 100) accompagnée d'une certaine quantité d'alumine (16,0 p. 100).

Mais la proportion pondérale, qui revient à chacune des deux phases, a été obtenue par la pesée des résidus respectifs ; on peut donc ensuite évaluer leur composition réelle rapportée à 100 de lessivat global (tabl. 41).

Il devient alors aisé de déterminer la répartition quantitative de chaque élément dans les deux phases du Lessivat (tabl. 42).

TABLEAU 42

Éléments	Phase liquide (%)	Phase dispersée (%)
SiO_2	14	86
Al_2O_3	4	96
MgO	5	95
CaO	93	7
Na_2O	97	3
K_2O	86	14

On remarque finalement que 3 des 6 éléments majeurs du lessivat, tendent à se concentrer exclusivement dans la phase dispersée : ce sont la silice, l'aluminium et le magnésium tandis qu'à l'opposé les trois autres sont prépondérants dans le milieu liquide. Ces derniers sont donc responsables des pH alcalins qui caractérisent généralement les suspensions (cf. tabl. 8 p. 115).

Conclusion

La concentration dans un appareil évaporatoire des eaux de drainage provenant des altérations expérimentales conduit ainsi à l'apparition d'une phase colloïdale dont les particules dispersées sont nettement définies : *sphériques par leur faciès, siliciques ou aluminosiliciques par leur composition, amorphes par leur structure ;* elle présente en outre un halo de diffraction vers 3,4 Å. Ces caractéristiques rapprochent donc les éléments en suspension des **gels de silice** habituels. Il semble alors vraisemblable de penser que la concentration progressive du milieu aboutisse à une *polymérisation* de la silice lessivée, pour peu que la solubilité maxima de cet élément sous forme ionique soit atteinte au cours de l'accumulation. Or, les études de G. B. Alexander et *al.* (1954), de K. B. Krauskopf (1959) et de G. Millot et *al.* (1959) ont permis de préciser cette dernière donnée, qui oscille autour de 150 mg/l. A l'intérieur du ballon la concentration en silice après 50 litres de lessivage (temps de transvasement adopté, cf. p. 115) représente dans l'essai sur Volvic *1 000 mg/l* (300 mg/300 cm^3), ce qui est nettement *supérieur* à la saturation théorique. En poursui-

vant encore le calcul, on peut arriver à évaluer le nombre minimum de litres de lessivage nécessaires pour obtenir la saturation en silice ionique dans le récepteur au moment de l'évaporation maxima (200 cm³). On trouve ainsi 12,5 litres, ce qui représente 5 jours d'expérience. Or, c'est effectivement le temps qui a été déterminé après chaque transvasement pour constater l'apparition du premier trouble dans le ballon du dispositif « Volvic ». L'hypothèse de la polymérisation de la silice lessivée consécutive à une concentration du milieu semble ainsi confirmée.

2. Évolution du lessivat d'accumulation

Le déversement régulier des principaux éléments dans un ballon-récepteur maintenu en permanence à l'ébullition nous place dans des conditions expérimentales très proches de celles qui ont été utilisées par S. HÉNIN et O. ROBICHET (1953) pour obtenir en laboratoire la synthèse des minéraux argileux à basse température. Il était donc normal que l'on essaye de déterminer la nature minéralogique des lessivats concentrés afin de mettre éventuellement en évidence la présence de phyllites argileuses de néogenèse.

Or, les différents essais n'ont **jamais** abouti à l'édification *spontanée* de minéraux argileux, quelles que soient la nature de la roche expérimentée et la durée de l'évolution au sein des ballons. L'accumulation régulière des éléments a conduit ainsi, dans tous les cas, à la seule formation d'une phase colloïdale abondante dont on connaît maintenant les diverses caractéristiques.

L'étude de la composition chimique des lessivats a nettement mis en évidence la forte concentration du milieu en silice et en même temps la teneur plutôt faible en cations structuraux octaédriques (*), essentiellement Al et Mg dans ces essais. Le tableau 37 (p. 158) indique en effet les valeurs élevées des rapports moléculaires SiO_2/Al_2O_3 et $SiO_2/[Al_2O_3 + MgO]$. Encore est-il peu vraisemblable que l'aluminium soit ici sous forme octaédrique puisque, d'après les études de J.J. FRIPIAT (1960) sur les gels aluminosiliciques, Al doit, dans un milieu de cette composition, se trouver entièrement à l'état **tétracoordonné**.

Il semble donc que l'évolution argileuse soit spontanément impossible au sein des ballons d'accumulation par suite d'un *déséquilibre* nettement accusé entre la quantité de silice et la teneur en cations structuraux.

La vérification de cette hypothèse peut être abordée aisément par voie expérimentale [cf. à ce sujet S. HÉNIN (1957)] ; il suffit en effet d'*inverser* le rapport SiO_2/cations dans le ballon par un apport de cations structuraux venant de l'extérieur. On a ainsi introduit au sein des liquides opalescents une certaine quantité de magnésium sous forme d'acétate, de façon que le milieu reste suffisamment tamponné pendant l'expérience. En outre du chlorure de sodium a été ajouté, afin de favoriser la dépolymérisation de la silice [G. OKAMOTO, T. OKURA et K. GOTO (1957).]

La technique expérimentale utilisée est la suivante : 100 cm³ du lessivat d'accumulation de *l'essai sur Granite* (qui est le plus riche en silice), tenant en suspension 100 mg environ de particules amorphes, ont été placés en godets de polyéthylène au contact de 50 cm³ d'une solution saturée d'acétate de magnésium et 50 cm³ de chlorure de sodium Normal. L'ensemble (3 répétitions et le Témoin) a été disposé

à l'étuve à 70°C où la floculation de la suspension a été quasi-immédiate. Le pH du milieu suivi régulièrement au cours de l'expérience s'est stabilisé dès le départ autour de 7. Au bout de 4 mois, les godets ont été retirés de l'étuve. Les floculats ont été alors soigneusement décantés, lavés par centrifugation, puis desséchés à 105°C afin de procéder aux déterminations habituelles.

Les spectres X montrent incontestablement qu'une structure phylliteuse de type *smectite* (*) s'est constituée pendant cette évolution secondaire [réflexions (001) (02) (20) (06)]. Cependant, un voile persiste au centre du diagramme. Ce fait, associé à d'importants départs d'eau hygroscopique à basse température, montre que si, au cours de l'expérience, il y a eu évolution vers un état cristallin de type phylliteux, celle-ci n'est pas totale et n'intéresse qu'une partie des matériaux amorphes initiaux.

Le tableau 43 donne la composition chimique du floculat déshydraté ainsi que celle de la suspension colloïdale originelle.

TABLEAU 43

Éléments	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO
Lessivat originel	78,2	8,2	1,5	3,2
Floculat « évolué »	63,4	6,5	**27,3**	2,8

L'interprétation minéralogique semblait au départ délicate par suite de la présence d'une phase amorphe. Néanmoins, on a pu arriver à établir le bilan ionique qui paraît le plus vraisemblable en procédant à un certain nombre de tentatives à partir des résultats chimiques et des courbes de deshydratations (fig. 22).

La thermobalance indique tout d'abord une perte de poids de 2,0 p. 100 entre 350° et 450°C, ce qui correspond à la déshydratation d'un hydroxyde de nature brucitique. Il y aurait ainsi 3,9 p. 100 de MgO libre.

Le magnésium restant a été placé alors dans une structure de smectite *trioctaédrique*. On arrive ainsi à bâtir une **Stévensite** dont la formule de constitution est :

$$Si_4O_{10}Mg_{2,65}(OH)_2 \cdot CE_{0,70}(^1)$$

et qui par déshydratation donnerait une perte de poids de 3,9 p. 100. On retrouve donc celle indiquée par la courbe de thermobalance pour une température supérieure à 580°C (4,1 p. 100).

Les éléments restants, qui constituent la fraction amorphe et représentent ainsi 21,1 p. 100 du total, ont été alors intégrés dans un ensemble à structure désordonnée et à composition de plagioclase.

Finalement on arrive au bilan minéralogique approximatif donné dans le ta-

(1) CE désignant un cation interfoliaire échangeable et monovalent.

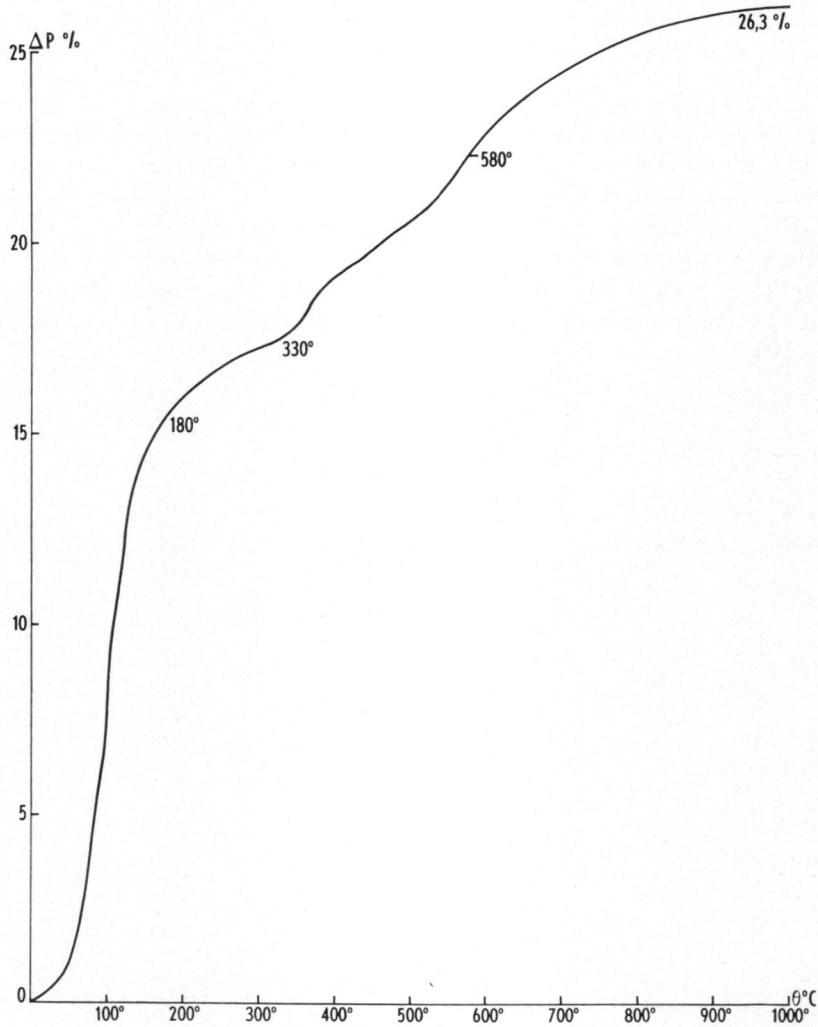


FIG. 22

bleau 44 qui montre que les 3/4 environ de la suspension amorphe ont été transformés en une Stévensite, après 4 mois d'évolution au contact d'une solution magnésienne.

TABLEAU 44

Constituants minéralogiques	%	Formule
Fraction amorphe	21,1	$[Si_{2,35}Al_{1,65}]O_8Ca_{0,65}H_{0,35}$
Stévensite	73,0	$Si_4O_{10}Mg_{2,65}(OH)_2CE_{0,70}$
Brucite.....	5,9	$Mg(OH)_2$

Conclusion

La concentration régulière dans un récepteur d'eaux de lessivage provenant de roches diverses et caractérisées par une *forte teneur en silice* et une faible teneur en cations structuraux provoque ainsi l'apparition, au sein du lessivat d'accumulation, d'une phase colloïdale (alumino)silicique. Cette phase ne conduit jamais spontanément à des néogenèses argileuses, mais peut évoluer aisément si le rapport : SiO_2/Cations structuraux du lessivat est inversé artificiellement.

L'équilibre [SiO_2 — *cations structuraux*] apparaît donc comme une condition fondamentale pour l'édification de phyllites argileuses dans un quelconque milieu d'accumulation.

CHAPITRE IV

CARACTÉRISATION GÉNÉRALE DES PHÉNOMÈNES DE DÉCOMPOSITION — RÔLE DES PARAMÈTRES PÉTROGRAPHIQUES

L'ensemble des investigations précédentes sur les différents matériaux de l'altération expérimentale nous a apporté un certain nombre d'éléments concernant les phénomènes de décomposition réalisés au laboratoire dans des conditions thermiques, hydrodynamiques et physicochimiques bien définies.

Aussi, avant de poursuivre les recherches dans d'autres directions, convient-il de s'arrêter quelques instants pour faire le point des essais et tenter en particulier de caractériser la nature du processus reproduit expérimentalement.

I. — NATURE DU PROCESSUS D'ALTÉRATION

A. — CRITÈRES DE DÉTERMINATION

La caractérisation du processus d'altération reproduit en laboratoire peut être obtenue tout d'abord par l'examen des trois critères utilisés classiquement dans le milieu naturel et qui sont :

— les critères minéralogiques,
— les critères géochimiques,
— les critères morphologiques.

1. Critères minéralogiques

Du point de vue minéralogique, la décomposition des *alumino*silicates primaires dans les conditions de la surface du Globe peut théoriquement aboutir à l'apparition, dans les zones d'altération, de 3 sortes de minéraux :

— des argiles à 2 couches de silice, type ILLITE ou MONTMORILLONITE, avec un rapport $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ de l'ordre de 3.

— des argiles à une couche de silice, type KAOLINITE, caractérisées par un rapport $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ égal à 2.

— enfin, des hydroxydes d'aluminium de type BOEHMITE AlO.OH ou GIBBSITE $Al(OH)_3$.

Les deux premiers types de minéraux ou silicates argileux sont constitués par la superposition de couches tétraédriques de silice et de couches octaédriques d'alumine. Pour cette raison, H. HARRASSOWITZ (1926) les a appelé **Siallites** (*).

A l'opposé, le 3e type ne contient plus du tout de silice, d'où le nom général d'**Allites** proposé par le même auteur pour désigner ces espèces minérales et celui d'**Allitisation** pour dénommer le processus génétique.

***

Dans les études expérimentales précédentes, l'altération, qui se traduit dans tous les essais par la néoformation au sein de la phase résiduelle d'hydroxydes d'aluminium à l'exclusion de silicates argileux, semble essentiellement de tendance ALLITIQUE. Mais, en même temps, il y a individualisation et accumulation d'oxydes et d'hydroxydes de fer provenant de la décomposition des minéraux ferromagnésiens. Le processus reproduit au laboratoire rappelle donc la **Latératisation** (*) des régions tropicales que l'on préfère appeler maintenant avec G. W. ROBINSON (1949) **Ferrallitisation** (*).

Le tableau 45 qui rassemble les divers résultats minéralogiques obtenus au laboratoire à partir de chaque roche, conduit alors aux remarques suivantes :

TABLEAU 45

Roche de départ	Éléments	Zone supérieure ou atmosphérique	Zone inférieure	
			Dépôt du manchon de verre	Zone de fluctuation
Volvic	Al	Boehmite	Gibbsite	Gibbsite
	Fe	Stilpnosiderite	Goethite	—
Basalte	Al	Boehmite	Gibbsite	Gibbsite
	Fe	Stilpnosidérite Hématite	Goethite	—
Granite	Al	Boehmite	—	—
	Fe	Stilpnosiderite	—	—

1) La décomposition atmosphérique aboutit pour les trois types de roches à la néoformation de **Boehmite** AlO.OH et de **Stilpnosidérite** $Fe_2O_3\ nH_2O$ dans les cortex d'altération. *Qualitativement*, le phénomène reproduit semble donc *identique*, quelle que soit la composition chimique du matériel pétrographique de départ.

2) Dans la zone inférieure, par contre, l'aluminium n'évolue en **Gibbsite** $Al(OH)_3$ et le fer en **Goethite** FeO_2H que pour les expériences effectuées à partir de Volvic et de Basalte. Dans le cas du Granite, la cristallisation de ces deux hydroxydes n'avait

pas encore été obtenue lors de l'arrêt définitif ; on ne peut donc savoir si ces minéraux allaient apparaître ultérieurement.

3) Les minéraux les *moins* hydratés (Boehmite et Hématite) ont cristallisé dans la zone atmosphérique, alors que les formes les *plus* hydratées (Gibbsite et Goethite) caractérisent toujours la zone de fluctuation. L'état hydrique du milieu semble donc être, à première vue, en relation avec la nature des hydroxydes obtenus.

2. Critères géochimiques

Le bilan géochimique, établi pour les altérations atmosphériques des roches grâce au raisonnement isovolumétrique (tabl. 13, 22 et 30), a nettement mis en évidence dans tous les essais :

— une exportation *totale* de la silice, des alcalins et des alcalinoterreux libéré lors de la décomposition des minéraux.

— une accumulation *intégrale* du fer.

— une accumulation *partielle* de l'alumine et du titane.

Or A. LACROIX (1923) a défini la latéritisation comme « le processus d'altération de toute roche silicatée alumineuse caractérisée par l'entraînement des alcalins, des alcalinoterreux et de la silice et par la formation sur place d'oxydes et d'hydrates d'alumine, de fer et de titane».

Dans ces conditions, on est conduit à assimiler l'évolution des roches reproduite en laboratoire à une altération de type FERRALLITIQUE.

***

La seule différence sur le plan géochimique repose sur le comportement de l'alumine qui a été *partiellement* éliminée au cours des expériences. En effet les données analytiques « pondérales » provenant d'altérations naturelles semblent traduire généralement le maintien *intégral* de l'aluminium au sein des écorces latéritiques ; ce fait est d'ailleurs devenu un postulat puisque certains auteurs [J. B. HARRISSON (1933) — S. S. GOLDICH (1938)] ont préconisé l'emploi du raisonnement « isoalumine » pour établir les bilans de l'altération latéritique.

Néanmoins, G. MILLOT et M. BONIFAS (1955) ont récemment montré, grâce au raisonnement isovolumétrique, qu'il n'en était pas toujours ainsi et que l'aluminium pouvait dans certaines stations tropicales être partiellement évacué.

A ce point de l'étude, il est difficile d'expliquer un tel comportement ; notons simplement qu'un lessivage *intense* des roches par de l'eau *pure* permet une certaine élimination de l'aluminium au cours des altérations expérimentales de type *latéritique*.

3. Critères morphologiques

Les caractéristiques morphologiques n'ont pas la valeur probante que l'on attribue habituellement aux deux critères précédents. Il convient cependant de les examiner de façon à poursuivre, sur le plan structural, la comparaison déjà ébauchée entre les résultats expérimentaux et les données naturelles.

A. LACROIX (1913-1923), en étudiant la minéralogie des formations latéritiques, a été amené à décrire les caractéristiques structurales des cortex d'altération tropicale. Il a ainsi constaté que la croûte de roche décomposée qui se trouve au contact immédiat du matériau sain [zone de départ-A. LACROIX (1913)] — [Zersatz (*) - H. HARRASSOWITZ (1926)] conservait la structure **originelle** de la roche mère tout en devenant extrêmement *poreuse* (par suite d'une perte importante en éléments initiaux au cours de l'altération).

Deux faciès dits *pseudomorphiques* de cortex latéritiques ont été nettement mis en évidence au laboratoire suivant la structure initiale de la roche endogène affectée :

— le premier, qui caractérise les laves microlitiques, ressemble à un Pain d'épice ;

— le second, qui correspond aux roches plutoniques à structure grenue rappelle l'aspect de la Pierre ponce.

Le tableau 46 qui reproduit les caractéristiques structurales des cortex expérimentaux montre que l'on retrouve bien dans les essais de laboratoire les 2 faciès morphologiques signalés par A. LACROIX pour les phénomènes naturels.

TABLEAU 46

Roche	Volvic	Basalte	Granite
Structure originelle	Type microlitique		Type grenue
Facies du Cortex d'altération expérimentale	**pain d'épice**		**pierre ponce**

***

Les trois critères classiques que l'on vient d'utiliser concordent donc parfaitement et permettent ainsi d'assimiler l'évolution expérimentale des roches à une altération tropicale de *type* ferrallitique.

Il nous reste néanmoins à poursuivre maintenant nos investigations d'une manière plus détaillée en abordant le problème sous l'angle des paramètres géochimiques.

B. — INTÉRÊT DES PARAMÈTRES GÉOCHIMIQUES

1. Le rapport moléculaire $K_i = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ dans les croûtes d'altération (Reliquats)

Le paramètre $K_i = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ a été utilisé pour la première fois par H. HARRASSOWITZ (1926) dans le but de déterminer la **nature** des matériaux résiduels de l'altération. Cet auteur a montré en effet qu'un rapport égal à 2 caractérisant la kaolinite pure, toute valeur de K_i inférieure à 2 mettait en évidence de l'**alumine libre** et indiquait donc un matériel typiquement latéritique.

L'étude d'un grand nombre d'échantillons recueillis dans le milieu tropical l'a conduit alors à établir une classification des différents produits latéritiques grâce à l'évaluation du paramètre K_i dans les matériaux d'altération :

$$\begin{aligned} R &> 2{,}0 : \text{Argile} \\ 1{,}3 < R &< 2{,}0 : \text{Latérite argileuse} \\ R &< 1{,}3 : \text{Latérite vraie} \end{aligned}$$

A la suite d'HARRASSOWITZ, le rapport $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ a été largement utilisé, non plus dans l'optique originelle de l'auteur, mais bien dans le but de préciser *le type de processus* qui caractérise l'altération au moment de l'étude. A ce point de vue, un rapport $K_i < 2$ devrait ainsi correspondre automatiquement à une ferrallitisation des roches tandis qu'une valeur supérieure à 2 traduirait une siallitisation.

***

La détermination du paramètre K_i a été effectuée dans les divers cortex d'altération expérimentale et a donné les résultats consignés dans le tableau 47.

TABLEAU 47

$K_i = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	Roche saine	Croûte d'altération	Importance de l'Hydrolysat (%)
	(1)	(2)	(3)
Volvic	5,1	3,9	35,4
Basalte	6,3	1,8	80,5
Granite	8,0	7,4	20,1

On remarque alors, si l'on admet le dernier point de vue, que le rapport $\frac{SiO_2}{Al_2O}$ de la croûte correspond à une altération ferrallitique dans le cas du Basalte ($K_i < 2$), mais non dans le cas des deux autres roches. Or, les critères minéralogiques, géochimiques et morphologiques indiquent pourtant une évolution à tendance latéritique pour les trois matériaux pétrographiques. Il semble donc que le paramètre K_i ne puisse être utilisé brutalement pour caractériser le type minéralogique du processus *mis en jeu* au cours d'une altération donnée.

En effet, un certain nombre d'éléments et en particulier l'importance de la fraction de roche entièrement décomposée (Hydrolysat) au sein de la croûte d'altération jouent, ainsi qu'il résulte de l'examen de la colonne (3) du tableau 47, un

rôle considérable dans la valeur prise par le rapport $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$. Nous avons ainsi déterminé à titre indicatif, pour un seul type de roche (Volvic) et en admettant *un maintien intégral de l'alumine* au sein de la phase résiduelle, la variation théorique du paramètre K_i en fonction de la progression de la décomposition dans le cas des trois grands processus minéralogiques rappelés antérieurement (cf. p. 177).

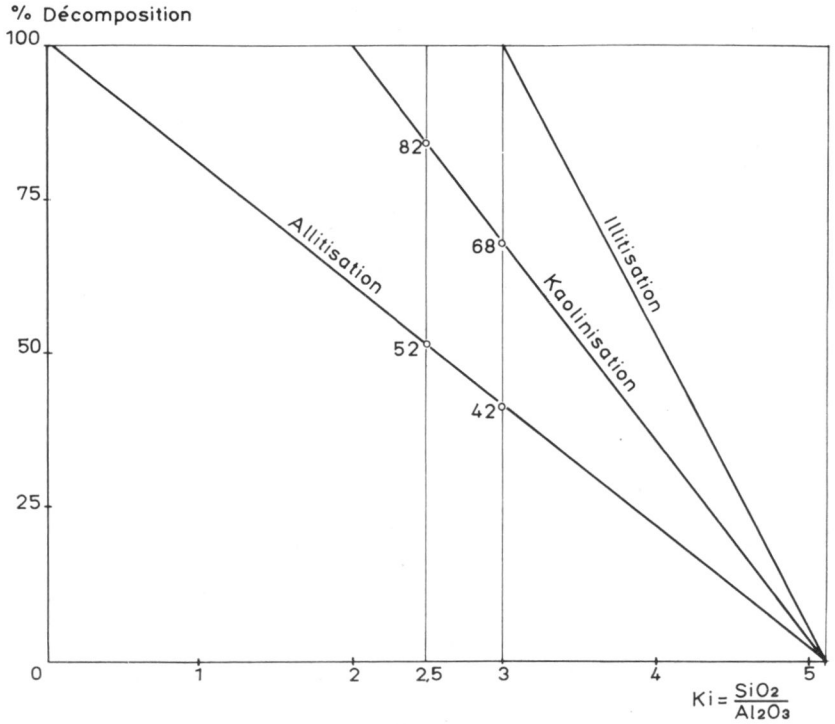


FIG. 23

L'examen du graphique (fig. 23) montre alors clairement qu'une *même* valeur du paramètre peut correspondre, suivant le degré de l'altération, aux divers processus invoqués :

— une valeur de 3,0 par exemple indique une décomposition *totale* (100 p. 100) de Volvic dans le cas d'une illitisation (*), une décomposition de 68 p. 100 dans le cas d'une altération kaolinique et de 42 p. 100 enfin dans le cas d'une allitisation.

— de même, un rapport de 2,5 correspond à une décomposition de 82 p. 100 si l'on a affaire à une kaolinisation et de 52 p. 100 si le processus est de nature allitique.

Ainsi, le rapport K_i ne peut indiquer *avec certitude* la nature du type de l'altération mise en jeu, que si l'on étudie des matériaux résiduels *ne contenant plus de minéraux primaires altérables*, c'est-à-dire des Reliquats où la décomposition de la roche initiale est **complète** (100 p. 100). Dans tous les autres cas, les considérations précédentes montrent nettement que le rapport $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ ne permet pas d'apprécier seul la TENDANCE ÉVOLUTIVE de l'altération en cours de développement.

Mais nous avons vu antérieurement que le paramètre K_i *du Reliquat* correspondait géochimiquement, pour une altération de ce type, au rapport $L = \frac{SiO_2}{MgO + CaO + Na_2O + K_2O}$ *dans le Lessivat* (cf. p. 159). Il reste donc à envisager le problème dans cette optique et à essayer de tirer parti de ce nouveau paramètre dans l'analyse géochimique des phénomènes d'altération

2. Le rapport moléculaire $L = \frac{SiO_2}{Bases}$ dans les Lessivats d'altération

L'analyse géochimique des processus fondamentaux de l'altération abiotique exogène montre que l'apparition de tel ou tel type minéralogique au sein des matériaux résiduels repose essentiellement sur le **comportement dynamique de la silice** : l'allitisation d'une roche se traduit en effet par une élimination *intégrale* de la silice et des cations basiques (Mg, Ca, Na, K) initiaux, alors que la kaolinisation est consécutive à une exportation *partielle* de la silice originelle tandis que les bases sont totalement lessivées.

On a été ainsi conduit à utiliser le nouveau paramètre $L' = \frac{SiO_2}{Bases}$ dans les lessivats et à le comparer systématiquement à la valeur $R = \frac{SiO_2 \text{ combiné}}{Bases}$, qui au départ caractérise les roches *saines*. [G. PEDRO (1961)]

Le résultat de l'analyse précédente se traduit alors pour l'allitisation par la relation :

$$L' \geqslant R$$

ce qui veut dire que le développement d'un processus allitique au cours d'une altération nécessite un lessivage moléculaire de la silice **au moins égal** à la valeur de R dans la roche initiale. A l'opposé, si L' est inférieur à R, c'est que la silice est, au cours de la décomposition, relativement moins exportée que les bases, de telle sorte qu'on se trouve ainsi dans le domaine géochimique qui relève de la siallitisation.

***

L'application de ces considérations géochimiques a été réalisée dans les études expérimentales grâce à l'évaluation des coefficients L' et R pour les trois essais (tabl. 48).

TABLEAU 48

Paramètres	Volvic	Basalte	Granite
R	3,3	1,5	3,5
L	5,6	3,5	5,4
$N = \frac{L}{R}$	1,7	2,3	1,5

On remarque alors, comme nous l'avions indiqué lors de l'étude des lessivats (cf. p. 159) et *bien que la fraction de matériau entièrement décomposée soit très variable suivant le type de roche,* que dans les trois cas les valeurs de L sont toujours SUPÉRIEURES à R.

L'évaluation du paramètre géochimique L permet donc *dans tous les essais et pour n'importe quel degré d'altération* de confirmer l'aspect ferrallitique du processus mis en jeu expérimentalement.

***

Le rôle de la composition chimique des roches-mères dans l'apparition d'un processus de décomposition donné peut être en même temps précisé *quantitativement* grâce au coefficient N qui représente le rapport $\frac{L}{R}$.

En effet, les déterminations expérimentales indiquées dans le tableau 48 montrent que la valeur de N diminue régulièrement lorsque l'indice R des roches augmente.

Ceci veut dire essentiellement que, pour des conditions hydrodynamiques et thermiques identiques, *l'élimination de la silice par lessivage à l'eau est d'autant plus aisée que la roche est caractérisée par une valeur de R plus faible, c'est-à-dire qu'elle est moins siliceuse,* donc que **la Ferrallitisation se développe d'autant plus facilement que le matériau originel est moins riche en silice.**

C'est effectivement ce que l'on a constaté dans les études expérimentales, puisque l'apparition de la Gibbsite a été mise en évidence pour l'essai sur Basalte en premier lieu, puis quelque temps après sur la lave de Volvic ; lors de l'arrêt définitif, elle n'avait pas encore été obtenue dans le cas du Granite (cf. p. 153).

***

La détermination du rapport L caractérisant les lessivats expérimentaux confirme donc la nature ferrallitique de l'évolution réalisée dans les trois essais. En même temps, elle précise le rôle essentiel joué par la richesse en silice des matériaux de départ sur l'apparition et le développement des altérations latéritiques.

Le paramètre géochimique $\frac{SiO_2}{Bases}$ semble ainsi tout indiqué pour l'étude des phénomènes de décomposition, puisque d'une façon générale il permet, sans se préoccuper des Reliquats, de préciser la **tendance évolutive** d'une altération quelconque en cours de développement.

C. — COMPARAISONS AVEC LE MILIEU NATUREL

Il était souhaitable enfin, pour clore la série d'investigations relatives aux phénomènes expérimentaux, de comparer les cortex ferrugineux obtenus au laboratoire avec des croûtes d'altération développées dans le milieu naturel sur des roches de constitution chimique *similaire* et représentant en même temps une évolution typiquement ferrallitique.

Les exemples recueillis parmi un certain nombre de travaux pédologiques ont à cet effet, été rassemblés dans les tableaux 49 et 50.

Le cas des roches basiques est naturellement le plus simple, car la décomposition a été au laboratoire si avancée que le processus mis en jeu ne peut correspondre analytiquement qu'à une ferrallitisation. Les croûtes d'altération latéritique du Basalte d'Antalaha à Madagascar [A. LACROIX (1923)] et du Basalte de Dschang au Cameroun [A. LAPLANTE (1954)] reproduisent ainsi convenablement le cortex ferrallitique expérimental (tabl. 49) (1).

Dans le cas des roches plus riches en silice, l'altération a été beaucoup moins poussée, de telle sorte que la composition chimique totale ne permet pas à elle *seule* d'invoquer un processus ferrallitique. Nous avons donc été amenés à chercher, à l'intérieur du domaine tropical, des exemples caractérisés par une évolution latéritique nettement mise en évidence grâce à des investigations minéralogiques complémentaires et en même temps par une décomposition peu intense et parvenue sensiblement au *même* stade que dans l'étude expérimentale (tabl. 50).

L'exemple rapporté pour les roches neutres est tiré d'un profil de la Guyane britannique formé sur Diorite quartzifère [J. B. HARRISSON (1933)]. La zone IX a été choisie parce que c'est celle qui correspond le mieux à la croûte ocre de la lave de Volvic. Or cette zone se trouve dans le profil à 50 cm de la Diorite saine, c'est-à-dire bien au-dessus des zones IV et V qu'HARRISSON avait dénommées : « zone de latéritisation commençante ». Comme dans le milieu expérimental, malgré un rapport $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} > 2$ [4,3], l'évolution est de type franchement latéritique.

(1) J. T. HUTTON après avoir lu un extrait de ce travail (Clays Mineral Bulletin, 1961) m'a signalé qu'il connaissait même des sols sur Basalte dans les îles Norfolk (Pacifique) caractérisés par une composition chimique *identique* à celle obtenue dans ces expériences.

Rapport = $\frac{\text{Élément sol}}{\text{Élément Basalte originel}}$	Rocty Hill (Norfolk)	Croûte ocre (expérience)
SiO_2	0,3	0,5
Al_2O_3	1,7	1.7
Fe_2O_3	2,8	2,5
TiO_2	2,5	1,9

J. T. HUTTON et C. G. STEPHENS. *Journal of Soil Science*. Vol. 7, nº 2, pages 255-267.

TABLEAU 49

Caractère chimique	Roche **basique** (Basalte)					
Comparaisons	Milieu naturel Madagascar (1) — Antalaha (2 000 mm — 24°C)		Soxhlet « Basalte »		Milieu naturel Cameroun (2) (1 800 mm — 25°C)	
Éléments	Roche	Croûte	Roche	Croûte	Roche	Croûte
SiO_2	49,5	19,8	45,2	23,4	43,0	23,0
Al_2O_3	13,5	30,0	12,2	21,4	19,8	40,0
Fe_2O_3	13,4	37,1	14,7	35,9	11,5	30,3
TiO_2	2,5	5,2	4,3	8,1	3,0	5,8
MgO	21,5	7,8	8,3	5,3	8,0	0,3
CaO.....			11,0	3,0	7,0	0,3
Na_2O.....			2,7	1,6	4,0	0,2
K_2O.....			1,6	1,3	1,7	0,1
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
$K_i = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	6,2	1,1	6,3	1,8	3,6	0,9

(1) A. LACROIX (1923).
(2) A. LAPLANTE (1954).

Enfin, le cas du Granite est encore plus délicat car le degré d'altération a été si faible que le matériau résiduel pourrait, si l'on s'en tient à l'aspect global, représenter une décomposition aussi bien septentrionale qu'équatoriale. Mais des cas analogues existent réellement dans la nature en milieu *tropical :* on peut citer ainsi, à titre d'exemple, le cortex ferrugineux pourtant peu transformé du Granite de Divo en Côte-d'Ivoire, qui contient néanmoins de la Gibbsite, de la Kaolinite et de la Goethite [N. LENEUF (1959)]. Comme dans le cas des roches médiosiliciques, un paramètre $K_i > 2[8,0]$ et un très faible degré de décomposition n'empêchent cependant pas une altération de type nettement ferrallitique de se développer.

***

Ainsi, l'analogie entre les résultats expérimentaux et les données tropicales paraît maintenant si étroite qu'il semble raisonnable d'attribuer aux deux aspects la même tendance évolutive. L'accélération des phénomènes provoqués au laboratoire grâce à l'élévation de la température et à l'intensification du lessivage ne semble donc pas modifier considérablement l'allure générale du processus.

C'est là un élément important qui laisse déjà entrevoir les possiblités offertes par la méthode expérimentale dans l'étude systématique des phénomènes d'altération

TABLEAU 50

Caractère chimique de la Roche	Roche **neutre**				Roche **acide**			
Comparaisons	Soxhlet « Volvic »		Milieu naturel Diorite quartzifère Guyane britannique (3 800 mm-25°C) (1)		Soxhlet « Granite »		Milieu naturel Granite de Divo Côte d'Ivoire (1700 mm-25°C) (2)	
Éléments	Roche	Croûte	Roche	Zone IX	Roche	Cortex	Roche	Cortex C
SiO_2	57,3	50,4	59,5	54,7	66,7	66,1	74,00	72,66
Al_2O_3	19,3	22,0	17,3	21,5	14,2	15,1	14,50	15,40
Fe_2O_3	9,0	12,9	8,2	11,1	7,3	8,8	0,99	1,10
TiO_2	1,5	1,0	1,3	2,2			0,26	0,20
MgO	2,8	2,5	3,2	3,6	1,9	1,7	0,04	0,04
CaO	3,8	3,6	6,3	4,8	2,2	1,7	1,21	1,00
Na_2O	2,3	2,4	3,6	1,2	3,5	2,8	4,25	4,00
K_2O	4,0	4,2	0,6	0,9	4,2	3,8	4,75	5,60
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00
$Ki = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	5,1	3,9	6,1	4,3	8,0	7,4	8,7	8,0

(1) J. B. Harrisson (1933).
(2) N. Leneuf (1959).

II. — DÉVELOPPEMENT ET PROGRESSION DES PHÉNOMÈNES D'ALTÉRATION

Les comparaisons précédentes avaient pour but essentiel de préciser la **nature** du processus d'altération réalisé au laboratoire ; elles ont ainsi montré que l'évolution expérimentale était, *quel que soit le type de roche*, géochimiquement identique et de tendance nettement ferrallitique.

L'apparition d'un tel processus au cours de la décomposition semble donc dépendre, au moins dans le cas extrême de ces essais, de la présence d'un certain nombre de conditions *qui agissent indépendamment des paramètres pétrographiques*. Ces conditions sont de nature hydrodynamique, thermique ou physicochimique et représentent *grosso modo* ce que l'on désigne dans le milieu naturel par l'appellation générale de « facteurs pédogénétiques actifs ». Elles seront envisagées systématiquement dans les essais ultérieurs.

Le seul problème qui se pose maintenant consiste donc à étudier l'influence des

CARACTÉRISTIQUES PÉTROGRAPHIQUES des matériaux au cours de l'altération et à préciser en particulier le rôle joué par certaines, telles que la structure et la composition chimique, sur le **développement** d'un processus bien déterminé (qui est ici de type ferrallitique). Le grand nombre de données qui ont été recueillies au cours de cette longue série d'essais permet de faire, en effet, une mise au point à propos de cette question.

***

L'analyse de la progression de la décomposition en fonction de la nature des roches, nous a conduit à distinguer deux éléments fondamentaux :

— le degré de pénétration réelle,

— le taux de décomposition totale,

qui peuvent d'ailleurs être réunis synthétiquement dans un Indice unique qui permet d'évaluer *globalement* l'altération.

1. Le degré de pénétration réelle [α]

C'est, pour un matériel pétrographique déterminé, la proportion de roche atteinte pendant un temps donné par les phénomènes d'altération.

Il traduit donc la VITESSE DE PÉNÉTRATION à partir de la surface.

Dans les études expérimentales, cet indice peut être représenté directement par le poids global de « croûte ferrugineuse superficielle » rapportée à 100 grammes de roche initiale. Nous avons ainsi trouvé des valeurs de 10 p. 100 environ pour Volvic, 5 p. 100 pour le Basalte et de l'ordre de 2 p. 100 pour le Granite.

Mais, on a essayé en outre de préciser ce paramètre **indirectement** à partir du *taux de lessivage absolu* caractéristique de chaque roche (cf. p. 156). Le tableau 51 qui rassemble les valeurs obtenues par l'intermédiaire de ce procédé montre que les chiffres sont sensiblement voisins de ceux qui résultent de la première méthode.

TABLEAU 51

Roche	Volvic	Basalte	Granite
Proportion du Cortex d'altération (%)	10	5	2
Taux de lessivage absolu (%)	7,0	4,5	1,8

Si l'on s'en tient à ces dernières valeurs, parce qu'elles sont obtenues avec une précision supérieure à celles des mesures directes, on constate alors, que si le degré de pénétration est représenté par 1 dans le cas du Granite, il est de 2,5 pour le Basalte et environ de 4 pour la lave de Volvic.

La comparaison des valeurs obtenues à partir des deux roches microlitiques est ainsi très intéressante à considérer puisqu'elle met en évidence une relation de dépendance entre l'indice α et la *compacité* originelle du matériel : en effet, Volvic qui a une structure ouverte de lave scoriacée est 1,6 fois plus sensible à la pénétration des processus d'altération que le Basalte compact.

Ce sont donc les facteurs **architecturaux** qui semblent intervenir en premier lieu dans le développement progressif des phénomènes d'altération.

2. Le taux de décomposition totale [β]

C'est, pour la même durée d'action, la proportion globale de minéraux entièrement décomposés rapportée à la zone **attaquée** ; celle-ci étant définie par le premier indice α [= croûte = zersatz].

Le taux de décomposition β, qui dans ces essais traduit la vitesse de l'altération chimique, représente donc exactement ce que nous avons défini précédemment sous le nom d'*Hydrolysat* (*) (cf. p. 126). Il peut être ainsi déterminé par l'intermédiaire de la composition chimique, de la constitution minéralogique et du raisonnement isovolumétrique. Les valeurs obtenues en utilisant cette méthode sont reportées dans la colonne (5) du tableau 52.

TABLEAU 52

Roche	S_R (1)	S_A (2)	$M = \left[\frac{S_A}{S_R} \times 100\right]$ (3)	$\beta' = (100 - M)$ (4)	β (Hydrolysat) (5)
Volvic	4,9	2,8	57,5	42,5	35,4
Basalte	3,5	0,9	25,5	74,5	80,5
Granite	3,7	2,8	76,0	24,0	20,5

Mais il y a une façon beaucoup plus simple de l'évaluer dans le cas d'une évolution ferrallitique à partir du paramètre $S = \frac{SiO_2 \text{ combiné}}{R_2O_3}$ déterminé dans la croûte d'altération (S_A) et dans la roche saine (S_R). En effet, si l'on fait le rapport $\frac{S_A}{S_R}$, celui-ci qui est de 1 au départ, tend à s'annuler lorsque la roche est entièrement latéritisée. La valeur $M = \left[\frac{S_A}{S_R} \times 100\right]$ dans un matériel en voie d'altération donne ainsi une idée de l'importance de la fraction de roche *non encore décomposée* [tabl. 52, colonne (3)] ; il devient alors aisé d'**évaluer** par différence le pourcentage de roche réellement altérée [β'] [colonne (4)].

Le tableau 52 montre ainsi que les résultats obtenus en utilisant ce dernier procédé correspondent sensiblement à ceux calculés à partir de la méthode basée sur le raisonnement isovolumétrique.

***

Pour procéder à des comparaisons valables entre les différentes roches, on a été conduit cependant à ramener toutes les valeurs calculées à une action de même efficacité, exprimée par le *même* volume total d'écoulement. Si l'on prend ainsi comme référence celui qui a caractérisé l'essai le plus long, soit le Soxhlet « Granite » (1 950 litres), on arrive alors aux indices absolus et relatifs indiqués dans le tableau 53.

TABLEAU 53

Roche	Volvic	Basalte	Granite
Hydrolysat *absolu* βa (%)	47,3	91,5	20,5
Valeur relative	2,3	4,5	1,0

On constate ainsi que le taux de décomposition totale est le plus élevé dans le cas du Basalte et le plus faible pour le Granite. La lave de Volvic, qui du point de vue de la pénétration venait largement en tête, retrouve ici une place intermédiaire.

Le classement des différentes roches obtenu à partir de cet indice β_a se superpose donc à celui réalisé en tenant compte de la composition chimique et en particulier de la teneur en silice : *Pour un temps d'action identique, le taux de décomposition totale est d'autant plus élevé que la roche est moins riche en silice.* Ce résultat est conforme aux données sur l'extraction de la silice, telles qu'elles avaient été antérieurement mises en évidence lors de l'étude consacrée au paramètre $\frac{SiO_2}{Bases}$ (cf. p. 184).

La **composition chimique** des matériaux de départ semble ainsi jouer un rôle essentiel dans l'évolution de la décomposition au cours des phénomènes d'altération

3. Conséquences générales.

L'examen simultané des deux indices dans le cas des roches volcaniques est particulièrement instructif, car il montre que le degré de pénétration et le taux de décomposition sont des éléments *distincts* qui, pour une roche donnée, peuvent ne pas se superposer. L'andésite de Volvic est caractérisée par une pénétration relativement importante et une décomposition moyenne, alors que l'altération du Basalte se traduit par une pénétration plus faible et une décomposition très intense.

Ainsi, une pénétration **profonde** qui représente une progression *rapide* peut-elle être liée à un taux de décomposition assez *faible*, tandis qu'une pénétration **superficielle** et *lente* peut aller de pair avec une décomposition *complète*.

L'association des deux notions définies antérieurement met donc en évidence deux « modes » d'altération nettement distincts, qui correspondent pourtant au développement du **même** processus minéralogique (Ferrallitisation).

***

Si l'on se place maintenant sur un plan *global*, on peut alors utiliser un **indice général de l'altération** constitué par la réunion des deux paramètres *absolus* précédents. En effet, α représentant le pourcentage de la croûte d'altération par rapport à la roche initiale et β le pourcentage de la fraction décomposée au sein de la croûte, l'indice $I_A = \frac{\alpha \times \beta}{100}$ donne directement la proportion *totale* (en p. 100) de roche décomposée par rapport à la masse *initiale*.

Si l'on applique ces données aux trois matériaux utilisés, on obtient les résultats consignés dans le tableau 54.

TABLEAU 54

Roche	Volvic	Basalte	Granite
α (%)	7,0	4,5	1,8
β (%)	47,3	91,5	20,5
$I_A = \frac{\alpha \times \beta}{100}$ (%)	**3,31**	**4,11**	**0,37**

Ainsi, des trois roches expérimentées, le Basalte a subi l'altération la plus importante (**11** fois plus que le Granite) ; la lave de Volvic, malgré son degré de pénétration plus élevé, ne venant qu'en deuxième position (**1,25** fois moins que le Basalte). Quant au Granite, il a été de loin la roche la moins profondément touchée et la plus faiblement décomposée.

***

Les considérations précédentes mettent clairement en évidence le rôle joué par chacune des caractéristiques pétrographiques au cours de l'évolution d'un type d'altération donné.

L'ensemble des informations recueillies à ce sujet lors de l'étude expérimentale peut finalement être condensé sous la forme générale du tableau synoptique suivant :

TABLEAU 55

<table>
<tr><th>Processus d'altération</th><th>Type d'évolution chimique et minéralogique</th><th colspan="2">Facteurs pédogénétiques actifs</th></tr>
<tr><td rowspan="2">Indice d'altération globale (I_A)</td><td>Degré (vitesse) de pénétration réelle α</td><td>Caractéristiques architecturales</td><td rowspan="2">Paramètres pétrographiques</td></tr>
<tr><td>Taux (vitesse) de décomposition totale β</td><td>Caractéristiques chimiques</td></tr>
</table>

(à suivre)

Ann. agron., 1964, **15** (2), 193-204.

PROBLÈMES AGRONOMIQUES EN CAMARGUE

P. GOUNY

Station d'Agronomie,
Centre de Recherches agronomiques du Sud-Est, Montfavet (Vaucluse)

SOMMAIRE

Le rappel des processus de formation du delta du Rhône permet d'expliquer la morphologie de la Camargue et les particularités du milieu. La mise en valeur des terres émergées est conditionnée par la lutte contre le sel. Celle-ci est actuellement liée au maintien de la riziculture.

I. — INTRODUCTION

On désigne généralement sous le nom de Camargue, l'île comprise entre les deux bras du Rhône, en aval d'Arles. L'aire ainsi délimitée, a une superficie de 750 km², sur laquelle, le seul Étang du Vaccarès occupe 65 km² et l'ensemble des autres étangs plus de 200 km². Mais, en fait, les caractères particuliers de la Camargue se retrouvent de façon identique sur l'ensemble du delta du Rhône. Ce delta s'étend depuis Beaucaire au Nord, au golfe de Fos à l'Est et à l'Étang de Mauguio à l'Ouest. Sa superficie représente sensiblement le double de celle de la Camargue *sensu stricto*. C'est l'ensemble ainsi défini que nous envisagerons ici.

La Camargue a fait à ce jour l'objet de nombreuses études de la part des géologues, des géographes et des ingénieurs. Notre but est de confronter les données ainsi recueillies, pour en dégager les problèmes qui se posent à l'agronome.

Pour avoir une vue d'ensemble des potentialités agricoles de la Camargue, il est nécessaire de rappeler le processus de formation du delta du Rhône, d'examiner sa morphologie actuelle et enfin d'étudier son sol et ses possibilités d'amélioration.

II. — LES PROCESSUS DE FORMATION DU DELTA

La mise en place des plaines alluviales est un des rares exemples de phénomènes géologiques contrôlables à l'échelle humaine. Dans le cas de la Camargue, il est possible de suivre ainsi l'historique du dépôt des matériaux qui ont constitué le delta.

A la fin de la dernière glaciation Würmienne, quelque 20 ou 30 millénaires avant l'ère chrétienne, le niveau de la mer se situait à 15-20 m au-dessous du niveau actuel. Le niveau de base marin a depuis lors lentement remonté, jusqu'à atteindre une cote voisine de + 1, lors du maximum de la transgression flandrienne, quatre millénaires environ avant notre ère.

Pendant que s'effectuait ce mouvement général des eaux, la partie essentielle de la Camargue a été constituée par les apports fluviatiles et marins accumulés à l'embouchure du fleuve. Au moment de la transgression flandrienne, le rivage correspondait sensiblement à une ligne Est-Ouest, tracée à la lisière Sud du Vaccarès. La Camargue a continué ensuite de se modeler pour prendre sa physionomie actuelle, sous l'effet de l'action conjuguée du fleuve et de la mer.

C'est ainsi que dans la partie amont, au cours des derniers millénaires, les apports du fleuve ont contribué à rehausser le niveau des terres. Pour juger de l'importance que peuvent représenter ces dépôts, il suffit de rappeler que le débit solide du Rhône est estimé à 21 millions de m^3 par an. Cette masse répartie uniformément sur l'ensemble du delta, provoquerait un exhaussement annuel de plus de 1 centimètre. En fait, les apports du Rhône n'ont pu être répartis de façon régulière sur l'ensemble du territoire. Ils se sont déposés le long des divers bras du fleuve, qui ont divagué sur le delta, au cours des siècles, créant ainsi des bourrelets alluviaux, hauts de 2 à 3 mètres et pouvant atteindre parfois une largeur de 2 à 3 kilomètres. Ces bourrelets, qui ont une importance particulière dans la morphologie actuelle de la Camargue, sont désignés sous le nom de « lônes ». En période de crues, par contre, les sédiments pouvaient s'accumuler dans les zones basses.

Pendant le même temps, après la transgression flandrienne, dans la partie Sud du delta, la mer a déposé une série de cordons littoraux qui à leur tour ont isolé de nouveaux étangs et fait peu à peu avancer la limite du rivage vers le Sud. C'est ainsi, que le rivage se trouvait à l'époque romaine au niveau de l'Abbaye d'Ulmet à une dizaine de kilomètres au Nord du rivage actuel.

Sur un ensemble de matériaux apparemment homogènes, la présence au centre même du delta de quelques dunes sableuses constitue un accident original, mais occupant une surface réduite.

Les sédiments fluviaux ou marins, ainsi mis en place, ont pu subir un ultime remaniement, soit du fait de l'érosion, soit du fait du tassement. En période de crues, en effet, par suite de la rupture des berges du fleuve, de violents courants se sont produits qui ont pu attaquer et entraîner à nouveau les dépôts antérieurs. A cette érosion fluviale, s'est ajoutée une intense érosion éolienne, due à la violence des vents qui balayent le delta.

Le phénomène du tassement des matériaux accumulés est un phénomène qui s'observe en Camargue, comme dans tous les deltas des grands fleuves. Il n'a pas

affecté uniformément toute la superficie. C'est ainsi qu'à la Capelière, sur la lisière Est du Vaccarès, on trouve les ruines romaines au niveau du rivage actuel, tandis qu'ailleurs, elles sont immergées ou enfouies.

Enfin, dernier facteur en date et non des moindres, l'action de l'homme qui déjà depuis l'époque romaine est intervenu à plusieurs reprises pour modifier le cours du fleuve et qui au milieu du siècle dernier par la construction de digues le long du rivage (digue à la mer) et le long des bras du fleuve, a modifié complètement le processus naturel de formation, de construction, de consolidation et d'assainissement de la Camargue.

De nos jours, le delta du Rhône apparaît ainsi comme le type de la plaine alluviale inachevée. Si, dans le Trébon et la Haute-Camargue, au voisinage d'Arles, l'agriculteur se trouve sur un matériau consolidé, sur lequel il peut impunément appliquer les techniques courantes de travail du sol, il n'en est plus de même à mesure que l'on s'avance vers le Sud. On découvre alors un pays amphibie, représenté par un enchevêtrement des terres émergées d'étangs salés et de marais.

III. — MORPHOLOGIE

A) *Généralités*

La morphologie actuelle de la Camargue est la résultante des processus de formation que nous venons de décrire.

Le delta du Rhône se présente sous l'aspect d'une vaste plaine, dont l'altitude s'abaisse de la côte 4,5 m au Nord jusqu'au niveau de la mer. Mais cette variation de niveau n'est nullement régulière et la Camargue apparaît en fait comme une mosaïque de dépressions et de zones surélevées. Les dépressions forment au Sud les étangs, tandis que plus au Nord, elles représentent d'anciens étangs devenus marais, au fur et à mesure que le rivage se déplaçait vers le Sud. Ces dépressions ont pu avoir depuis leur isolement une évolution différente : certains marais seront tourbeux, d'autres seront salins. Mais, en règle générale, leur mise en valeur pose des difficultés imprévisibles. Leur niveau de base, est très variable et il suffira de rappeler que le fond du Vaccarès est à l'altitude de — 1,60 m. L'importance des dénivellations entre les dépressions et les zones surélevées voisines est toujours faible (2 à 3 m au maximum).

Les zones surélevées sont constituées par les anciens bourrelets alluviaux déposés par le fleuve, le long des lits qu'il a utilisés au cours des derniers millénaires, par les cordons littoraux déposés au Sud du Vaccarès, et, enfin, par quelques restes de dunes. Malgré les accidents survenus, postérieurement à ces dépôts et au remaniement des matériaux, il est possible de retrouver le parcours des bras du fleuve, qui ont sillonné le territoire camarguais au cours des mille dernières années : Rhône d'Albaron, Rhône de Saint-Ferréol, Rhône de Galejon, Rhône du Bras de Fos, Rhône vif.

Ces anciens bourrelets alluviaux ou « lônes » constituent de nos jours la Ca-

margue utile. D'une altitude de 1 à 3 mètres, leur largeur peut atteindre plusieurs kilomètres. Ils sont parfois encore sillonnés par les « Tours », qui servaient de repère à la navigation au Moyen Age. Les « lônes » portent les Mas et les meilleures terres. Sur la carte, leur dessin se confond avec celui des axes routiers qui sillonnent le delta.

B) *Effet de l'endiguement*

La morphologie de la Camargue était jusqu'au siècle dernier en perpétuelle évolution. Au cours de l'époque historique, les comblements de certaines dépressions ont puissamment contribué à modifier la physionomie du delta. C'est ainsi qu'ont peu à peu disparu les marais d'Arles, qui, à l'époque romaine, formaient une vaste dépression depuis Tarascon, jusqu'au Marais des Baux et à Fos au Sud. De même, Saint-Gilles qui fut jusqu'au Moyen Age un port mi-fluvial, mi-maritime, relié à la mer par un chapelet d'étangs, est aujourd'hui au centre d'un territoire agricole.

Le Rhône, lors de ses crues, assurait régulièrement le colmatage des dépressions les plus anciennes, tandis que les dépôts apportés à l'embouchure, contribuaient à la création de nouveaux étangs dans la conquête de la mer.

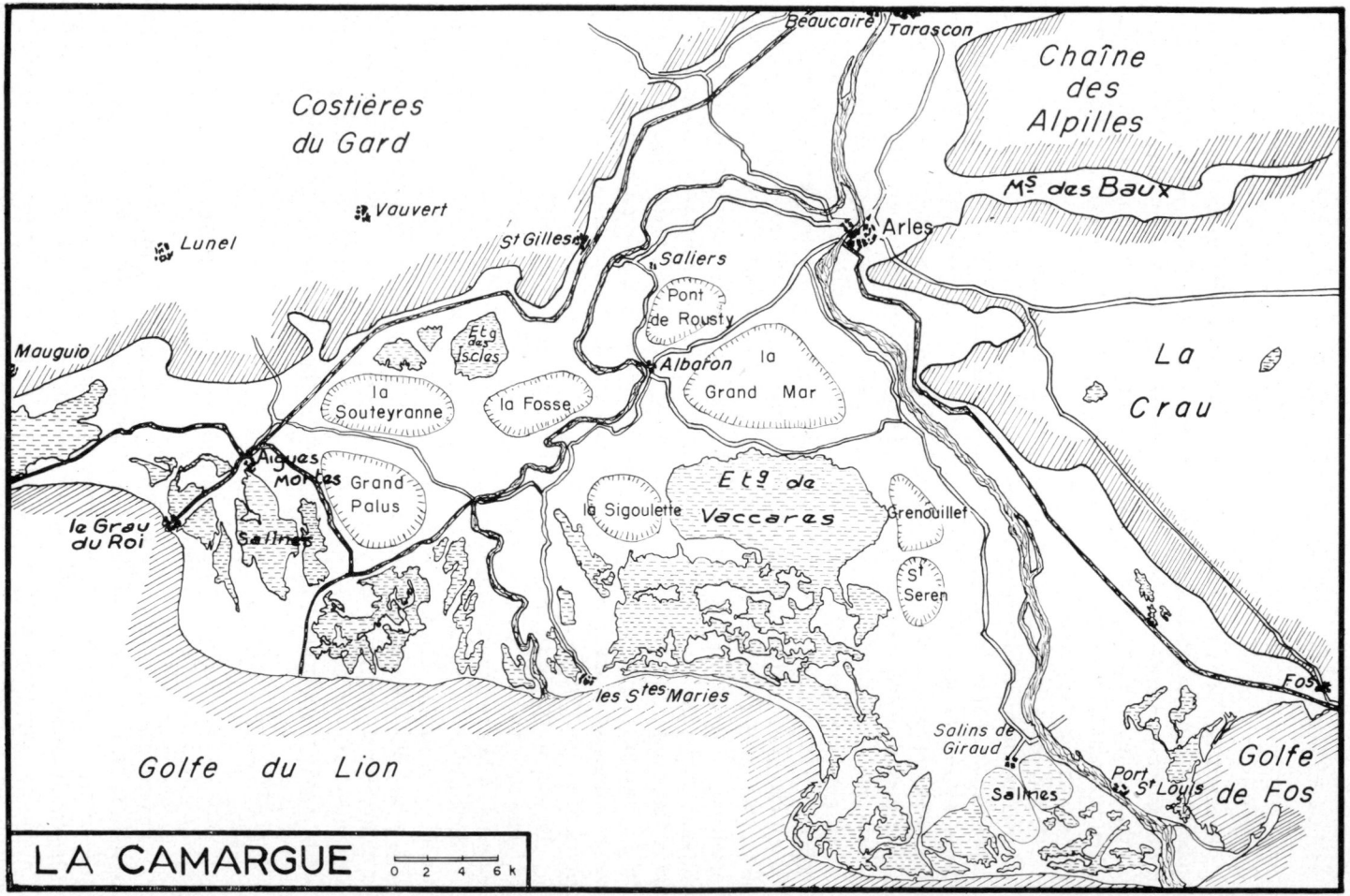
Cette marche en avant s'est trouvé stoppée au siècle dernier, lorsque le Rhône a été endigué et n'a plus été en mesure d'assurer cette action de colmatage. Cet endiguement a pratiquement supprimé les risques d'inondations du fleuve, mais il a profondément modifié le rythme évolutif de la région, arrêtant à la fois l'action de colmatage et l'action de dessalement, assurée naturellement par le fleuve.

Aujourd'hui, seul, le rivage est en évolution, progressant dans la région de Fos et la pointe de Beauduc, reculant au contraire dans la région des Saintes-Maries. Le reste se trouve figé dans le même état qu'il y a un siècle : on trouve ainsi autour du Vaccarès une série de dépressions occupées par des marais, Marais du Pont-de-Rousty, de la Grand-Mar, de la Fosse, de la Sigoulette, pour n'en citer que quelques-uns. Ces dépressions ne sont pas forcément situées au même niveau altimétrique. Celui-ci dépend, en effet du mode de formation de ces fosses et de leur évolution. Elles sont isolées les unes des autres par les reliques des anciens cordons alluviaux.

Enfin un dernier effet de l'endiguement a été d'isoler entre la digue et le fleuve, une bande de terre plus ou moins large, désignée sous le nom de « ségonnaux ». Les surfaces réduites des ségonnaux sont régulièrements envahies par le Rhône en période de crues. Elles ont cependant la faveur des agriculteurs, car elles sont ainsi à l'abri des remontées de sel, qui sont souvent à craindre en arrière des digues.

C) *Diversité des situations*

En conclusion, l'état d'équilibre atteint il y a un siècle et maintenu depuis lors par l'endiguement correspond à un stade donné de construction du delta. Dans l'enchevêtrement décrit ci-dessus de zones hautes et de zones basses, les situations intermédiaires occupent sans doute la plus grande place. A chaque point correspond des caractéristiques particulières, au point de vue situation, nature physique du sol et possibilités d'assainissement. La juxtaposition de ces données élémentaires confère en fait à l'ensemble du delta une extrême diversité.


Beaucaire
Tarascon
Chaîne des Alpilles
Costières du Gard
Ms des Baux
Vauvert
Arles
Lunel
St Gilles
Saliers
Pont de Rousty
Etg des Isclas
Mauguio
Alboran
la Grand Mar
la Souteyranne
la Fosse
La Crau
Aigues Mortes
Grand Palus
Etg de Vaccares
la Sigoulette
Grenouillet
le Grau du Roi
Salines
St Seren
les Stes Maries
Fos
Salins de Giraud
Golfe du Lion
Port St Louis
Salines
Golfe de Fos
LA CAMARGUE
0 2 4 6 k

IV. — LE MILIEU AGRICOLE

Pendant de longs siècles, la Camargue n'a guère été propice à l'occupation humaine permanente, en raison de la menace constante des inondations et de l'insalubrité générale. Cependant, ses sols avaient la réputation de fournir des récoltes abondantes, lorsqu'ils n'étaient pas dévastés par les crues du Rhône. L'endiguement du fleuve au siècle dernier a mis les agriculteurs à l'abri des inondations et a favorisé le développement de l'habitat permanent.

De nos jours, le domaine agricole occupe environ le tiers de territoire. Son importance relative, beaucoup plus grande au Nord du delta, dans la partie haute, s'amenuise à mesure qu'on approche de la mer. Le reste du pays est occupé par les étangs, les salines, les marais et les pacages. Ceux-ci sont constitués de vastes étendues occupées par une végétation naturelle de plantes halophytes. Ils sont désignés sous le nom d'enganes, ou de sansouïres, lorsque la salure devient plus accentuée. C'est là que se trouvent les élevages de chevaux et de taureaux camarguais.

Le domaine agricole lui-même est consacré pour moitié à la culture du riz, qui occupe 30 000 hectares. Le reste de la surface agricole porte des cultures de céréales sèches, des prairies, de la luzerne et de la vigne. Ces cultures en régression pendant de longues années devant le développement pris par la Riziculture, semblent maintenant avoir atteint un état d'équilibre. La vigne elle-même est cultivée soit sur les alluvions fluviatiles de la Haute-Camargue, soit sur les formations sableuses de la Basse-Camargue. Dans les deux cas, elle peut végéter sur plants directs à l'abri du *Phylloxera*. Sur les alluvions fluviatiles, la lutte contre le parasite est assurée par la submerssion du vignoble à l'automne pendant quelques semaines ; sur les sables, il ne peut proliférer.

Pour compléter cet aperçu, il y a lieu de signaler que devant l'engouement pour les cultures fruitières, certains agriculteurs envisagent de réserver une partie de leurs sols à la production fruitière.

Enfin, il n'est pas sans intérêt de rappeler ici, l'importance de la grande propriété en Camargue. Au XVIe siècle de vastes domaines se constituèrent à la suite de la vente des biens communaux de la ville d'Arles. Aujourd'hui, à l'exception de la région la plus proche d'Arles, l'importance des exploitations est généralement de plusieurs centaines d'hectares. Cette structure de la propriété a certainement facilité la mise en valeur de la Camargue, après la deuxième guerre mondiale.

V. — LES CONDITIONS CLIMATIQUES

Les conditions climatiques qui règnent en Camargue, sont celles du climat méditerranéen. Mais du fait de la situation géographique du delta, loin de tout obstacle arrêtant les masses d'air humides venant de la mer, la pluviométrie y est très réduite. Elle atteint seulement un chiffre moyen de 460 à 550 mm, s'élevant du Sud au Nord. En sens inverse, pendant plus de la moitié des jours de l'année, la Camargue est balayée par le vent qui dessèche l'atmosphère et augmente le pouvoir évaporatoire.

D'après les données climatiques, le déficit pluviométrique moyen annuel peut être estimé à 900 mm. Mais, en fait, le déficit réel peut être très variable d'un point à un autre autre selon la nature de la couverture du sol. Ce déficit représente une valeur plus faible dans les marais d'eau douce, couverts de roseaux. Au contraire, dans les étangs peu profonds, soumis à l'action directe du soleil, la température de l'eau peut dépasser 30° pendant les journées d'été et l'évaporation est alors particulièrement intense. Dans les marais salants, l'évaporation annuelle atteint ainsi une valeur de 1 400 mm.

Ainsi que nous le verrons au chapitre suivant, ce pouvoir évaporatoire considérable constitue sans doute la principale difficulté pour la mise en valeur de la Camargue. La nappe phréatique se trouvant en effet souvent près de la surface du sol, elle alimente constamment en eau les horizons supérieurs du sol soumis d'autre part à l'action desséchante du climat camarguais. Or, comme cette nappe phréatique est elle-même régulièrement réapprovisionnée en sel, celui-ci est abandonné près de la surface au fur et à mesure de l'évaporation.

VI. — LES SOLS

A) *Généralités*

Les matériaux de constitution des sols peuvent être d'origine marine ou d'origine fluviatile. Mais les sols ainsi formés présentent quelques caractéristiques communes : présence de calcaire et prédominance d'éléments fins. Les graviers n'apparaissent en effet qu'à une vingtaine de mètres de profondeur. Quant au calcaire, son taux est généralement compris entre 20 et 40 p. 100.

La granulométrie de détail apparaît cependant assez variée. Les dépressions recevaient les éléments les plus fins lors des crues du Rhône, tandis que dans les bourrelets alluviaux, les éléments limoneux dominaient et que dans les dépôts fluvio-marins, la tendance sableuse s'accentuait.

Le taux de sable augmente encore dans certains restes de dunes marines ou fluviatiles que l'on rencontre en divers points à l'intérieur du delta et désignées sous le nom de « Montilles ».

	Argile (%)	Limon fin (%)	Limon grossier (%)	Sable fin (%)	Sable grossier (%)
Sol de marais.....	37	51	7,2	2,0	0,6
Alluvions fluviatiles.....	23	53	13	5,8	3,0
Dépôts fluvio-marins.....	6,5	5,5	8,4	55	24
Anciennes dunes.....	1,5	10	63		34

On observe en fait dans la granulométrie des sols de Camargue de nombreux éléments de transition, en liaison avec leur situation topographique. On pourra même observer sur le même profil des différences de granulométries assez fortes,

liées aux variations dans les conditions d'alluvionnement lors de la mise en place des matériaux. Mais les caractéristiques essentielles des quatre types de sols précédents, conditionnent pour une bonne part les possibilités d'utilisation agricole de la Camargue.

Le taux de matière organique du sol suit une évolution parallèle. Il est maximum dans les sols de marais, où il peut dépasser 5 p. 100, tandis que les taux les plus bas s'observent dans les dépôts fluvio-marins légers. Cependant, en position intermédiaire, l'absence totale ou partielle de la végétation dans les sols salins (sansouïres ou enganes) entraîne également une baisse du taux de matière organique qui devient parfois inférieur à 1 p. 100. Enfin, dans les sols de dune, la teneur en matière organique est également très faible (0,5 p. 100).

B) *Le problème du sel*

L'élément caractéristique des sols de Camargue sera la présence du sel. Durant la lente conquête du continent sur la mer celle-ci en a laissé dans les étangs des quantités importantes qui se sont diluées dans les matériaux solides.

Ce sel remanié par les eaux s'est accumulé dans les zones basses, d'où au gré des changements de niveau des marais et de l'évaporation, il remonte sur les terres les plus hautes. Cette remontée est souvent plus accentuée dans les sols de limon d'origine fluviale, à plus grande capillarité, que dans les sols sableaux d'origine marine, plus grossiers. En sens inverse, les eaux météoriques, les eaux douces, apportées par le fleuve ou l'irrigation, le ramènent dans les zones basses.

On trouve ainsi, entre les zones de dépressions, et les zones les plus hautes de larges surfaces de transition, constituées de sols salés. Le taux de sel très variable atteint généralement 5 à 10 p. 100 dans les zones d' « enganes », où on trouve une végétation naturelle assez fournie de salicornes ou de plantes halophytes. Mais il s'élève par place jusqu'à 25 ou 30 p. 1 000. C'est la « sansouïre », où la végétation est essentiellement représentée par des plaques d'*Arthrocnemum* séparées par des espaces nus.

La salinité du sol est due le plus souvent à la seule présence de chlorures. Cependant, dans certaines dépressions, les sulfates peuvent être largement représentés.

Ces sols salins sont du type « Solontchak », désigné couramment sous le nom de « Salant Blanc » par les agriculteurs. En effet, du fait de la présence du calcaire, les ions calcium sont prédominants à la surface des colloïdes argilo-humiques et dans la phase liquide et la fixation des ions sodium sur le complexe demeure limitée à un taux inférieur à 10 p. 100 de la capacité d'échange.

Dans ces conditions, l'alcalinité des sols de Camargue, qui se traduit par des pH compris entre 8,0 et 8,5 est due à la présence du carbonate de calcium.

Cependant, en certains points, relativement rares, on a pu observer une alcalinisation nettement plus prononcée avec formation de « Salant Noir » ou Solonetz. Ces situations particulières s'observent parfois dans les sansouïres, en liaison probablement avec d'anciennes conditions lagunaires. Dans ces conditions, le pourcentage de saturation en sodium du complexe absorbant atteint 50 p. 100 de la capacité d'échange, les pH sont voisins de 10 et dans les efflorescences salines, on relève la présence de carbonate soluble. Toutefois l'importance de ces sols sur l'ensemble du delta est très réduite.

C) *L'amélioration des sols*

La lutte contre le sel, sous toutes ses formes, conditionne les possibilités d'utilisation de ces sols.

Le traitement des deux types de sols salins, Solonetz et Solontchak, relève de deux processus différents. Dans les Solonetz, le sol présente généralement un déficit fondamental en calcium. Il est nécessaire de procéder à des apports de calcium sous forme de sels neutres (plâtrage) pour déplacer les ions sodium du complexe et diminuer l'alcalinité du milieu.

Dans le cas de la Camargue, le sol renferme sous forme de calcaire des réserves considérables en ion calcium. Il faut se limiter à mobiliser celui-ci.

L'amélioration des sols se limitera donc au procédé classique de traitement des sols salins : dissolution du sel par l'eau et évacuation en direction de la mer. L'opération du plâtrage ne peut avoir qu'un intérêt épisodique pour éviter la dispersion de l'argile, au terme de l'opération.

Avant l'endiguement du fleuve, le Rhône divaguait en période de crues sur l'ensemble de la Camargue. Le sel était ainsi ramené dans les dépressions, d'où les eaux s'évacuaient avec plus ou moins de bonheur en passant d'étang en étang. Elles arrivaient, pour finir à la mer, par l'intermédiaire de plusieurs points de passage appelés « Graus ». Ceux-ci pouvaient d'ailleurs fonctionner en sens inverse et le vent du large pouvait parfois rejeter par ces « graus » d'importantes quantités d'eau de mer vers les étangs. L'eau, qui n'était pas rejetée vers la mer, se concentrait dans le fond des dépressions, du fait de l'énorme pouvoir évaporatoire du climat camarguais.

L'endiguement a rompu ce processus naturel et il est généralement admis, sans qu'on puisse cependant disposer de données précises, que le sel a étendu son emprise après la construction des digues. Ce point de vue semble justifié. En effet, en face d'un pouvoir évaporatoire intense la faible pluviométrie de la Camargue ne saurait exercer aucune action de lessivage. D'autre part, l'eau de mer peut non seulement pénétrer dans la Basse-Camargue, par les débouchés des étangs. mais encore remonter par les bras du Rhône et s'infiltrer ensuite dans les anciens bourrelets alluviaux Pour avoir une vue d'ensemble du phénomène, il suffit de rappeler que sur le petit Rhône, au Bac-du-Sauvage, à 6 km en amont de l'embouchure, l'eau du fleuve renferme près de 1 g de NaCl par litre et qu'en 1921 le niveau du fleuve s'est abaissé à Arles au niveau de la mer. La nappe phréatique est, du fait de ces incessantes communications, constamment chargée en sels.

Les variations du taux de NaCl du Vaccarès, avant l'introduction de la culture du riz, traduisaient d'ailleurs cet incessant mouvement. Ce taux s'est ainsi abaissé à 16 g/litre pendant la saison humide de 1941, pour remonter à 83 g/litre pendant la période sèche de 1942, alors que le taux moyen était généralement voisin de 20 g/litre.

En outre, en saison des pluies, la nappe remonte après avoir dissous du sel en profondeur. Il y a ensuite évaporation et accumulation du sel en surface pendant la saison suivante. L'irrigation peut avoir un effet identique. Ce phénomène peut paradoxalement être plus marqué dans la Moyenne-Camargue à une grande distance de la mer ; du fait de la granulométrie plus fine, la remontée de la nappe par capillarité y est plus forte que dans la Basse-Camargue à granulométrie plus grossière.

Par suite de la conjugaison de cet ensemble de facteurs, le cheminement du

sel dans le sous-sol peut être aussi rapide qu'imprévisible. Les diverses observations faites jusqu'à ce jour traduisent la grande variabilité dans l'espace et le temps de la teneur en sel du sol. Aucune étude systématique de détail n'a encore été entreprise et la lutte contre le sel est ainsi rendue particulièrement ardue.

D) *La Riziculture*

Un élément nouveau est venu sensiblement modifier les données du problème, voici une vingtaine d'années : ce fut l'introduction de la riziculture. Le riz nécessite un apport d'eau qui peut en moyenne être estimé à 3 000 mm pour la saison de culture. Partant de ces données, on a pu évaluer à plus de 40 m³/s le débit d'eau d'irrigation déversée pendant la saison de culture, sur la seule partie de la Camargue comprise entre les deux bras du Rhône à une époque où la riziculture n'avait pas atteint son développement actuel. Cette eau est prélevée dans le fleuve, ou parfois dans la nappe, par un ensemble de stations de pompage privées ou collectives. Elle est en partie utilisée par la plante, mais elle est évacuée pour la plus grande partie dans les colatures. Les points d'écoulement naturel des crues du Rhône par les Graus ne fonctionnant plus, le Service du Génie Rural a eu à résoudre un délicat problème technique pour assurer l'évacuation de cette masse d'eau. L'exutoire naturel du Vaccarès est d'abord utilisé au maximum de sa capacité. L'eau qu'il recueille s'évacue pour une faible part vers la mer et disparaît pour la plus grande partie par évaporation. Pour le surplus, le Génie Rural a résolu le problème en dirigeant par gravité vers le Rhône, l'eau des rizières provenant des points hauts et en pompant dans les dépressions, pour la rejeter dans le fleuve, l'eau provenant des rizières plus basses. Le choix de cette solution s'est imposé pour tenir compte des intérêts opposés des Salines, installées dans l'Est, aux Salins-de-Giraud. A toutes les époques, la politique des Salines, à l'Est comme à l'Ouest du delta, fut de s'opposer aux apports d'eau douce dans le secteur proche des marais salants. En outre, le Génie Rural a tenu à préserver le paysage devenu classique du pays camarguais et satisfaire les exigences de la Réserve Naturelle installée dans la partie Est de la Camargue.

Du fait de cet apport d'eau douce, le taux du sel du Vaccarès s'est cependant sensiblement abaissé. C'est ainsi qu'au cours de la période rizicole l'eau du Vaccarès peut n'apparaître actuellement que légèrement saumâtre (1,2 g de NaCl par litre en août 1956).

La riziculture, installée d'abord sur les points « hauts » s'est ensuite étendue aux zones de transition couvertes d'enganes ou de sansouïres, dans la mesure où les possibilités d'évacuation des eaux devenaient possibles. Du fait du passage de l'eau, le taux de sel du sol a pu être ainsi ramené au voisinage de 1 p. 1 000, et la culture du riz devenait possible. Mais, dans ces sols, le balancement de la nappe sous-jacente en fonction des saisons est toujours susceptible de ramener en surface les réserves en sel du sous-sol et l'utilisation agricole de ces sols est liée à l'importance de la place occupée par la culture du riz.

Les canaux de drainage des rizières évacuent cependant d'importantes quantités de sel, puisqu'on a pu calculer qu'en 1951, la seule station de pompage d'Albaron a rejeté 100 millions de m³ d'eau renfermant en moyenne 0,70 g/l de NaCl soit une masse totale de 70 000 tonnes de sels. Mais, ce chiffre a peu d'importance en face des masses de sel en jeu qui imprègnent le sous-sol camarguais.

VII. — CONCLUSION

La Camargue, plaine alluviale inachevée, selon GEORGES, pays amphibie selon l'expression de BERTHEMONT, pose de délicats problèmes de mise en valeur. Depuis un siècle, du fait de l'endiguement, le Rhône fait la conquête de la mer avant d'avoir purifié les territoires qu'il a construits. Dans le même temps, les matériaux mis en place antérieurement s'affaissent lentement.

Dans ce pays mi-terrestre, mi-marin, l'handicap principal de l'agriculture est la présence diffuse du sel. Les techniques d'assainissement des sols salins, qu'il s'agisse des sols récemment conquis sur la mer, ou des sols continentaux, sont bien connues. Mais leur mise en œuvre dans le delta du Rhône nécessite des modalités d'application originales, pour s'adapter aux particularités du milieu camarguais. L'incessante remontée du sel par la nappe phréatique, l'énorme potentiel évaporatoire du climat, imposent la mise en œuvre de quantités d'eau douce considérables. La réalisation de cette opération est rendue particulièrement délicate à la fois du fait de la morphologie propre du territoire et des intérêts contradictoires en jeu.

Avec la submersion des vignobles, la pratique de l'irrigation et surtout la place occupée par la riziculture, un équilibre précaire est aujourd'hui atteint. L'agriculture s'est étendue depuis les terres les plus élevées, anciennement exploitées, aux zones les plus basses, où le passage continu de quantités importantes d'eau maintient le sol à l'abri de l'emprise du sel. Cependant, de très larges surfaces restent le domaine de la Camargue traditionnelle, faite d'étangs, de marais, d'enganes et de sansouïres. Les exigences de la Réserve Naturelle, comme celles des Salines, y sont préservées, grâce au réseau d'assainissement mis en place par le Génie Rural. L'extension du domaine agricole en Camargue se trouve ainsi limitée autant par ces exigences, que par les difficultés techniques. Inversement l'abandon de la culture du riz, au profit d'autres spéculations dans les périmètres aujourd'hui mis en valeur, serait susceptible de remettre en cause les résultats obtenus. Aussi, du seul point de vue de l'économie agricole, il est permis de se demander, si pour compenser l'affaissement du sol du delta, et la lente érosion des anciens dépôts, un plan systématique de colmatage ne devrait pas être un jour envisagé, permettant ainsi au fleuve de reprendre son travail, interrompu depuis plus d'un siècle.

Reçu pour publication en janvier 1964.

SUMMARY

AGRONOMIC PROBLEMS IN THE CAMARGUE

The Camargue has been formed by materials accumulating at the Rhône delta from the Würm glacial period onwards up to our times. The process of delta formation resulted in the Camargue possessing a pattern of high and low zones. Agricultural production is being carried on at the elevations, while ponds and marshes occupy the depressions.

From an agricultural point of view, the characteristic components of soils in the Camargue are salts, giving rise to saline soils of solonchak type. The reclamation of these soils requires the

removal of salts by leaching. High evaporation under the climatic conditions prevailing and constant presence of salt in the groundwaters, however, cause difficulties, and an equilibrium could only be reached by the introduction of rice cultivation.

ZUSAMMENFASSUNG

LANDWIRTSCHAFTLICHE PROBLEME IN DER CAMARGUE

Die Camargue wurde an der Rhône-Mündung durch Ansammlung von Material die sich von der Würm-Eiszeit bis auf heutigen Tag erstreckt, gebildet. Infolge der verschiedenen Prozesse in der Deltabildung ist die Camargue eine Mosaik hoher und tiefer Zonen. Die Landwirtschaft hat die hohen Zonen inne, während Weiher und Sümpfe die Niederungen einnehmen.

Landwirtschaftlich gesehen ist Salz die Eigentümlichkeit der Camargue, salzige Böden des Typus Solontschack bildend. Die Melioration dieser Böden beruht auf der Auslaugung des Salzes. Aber die Schwierigkeit liegt im sehr hohen Dunstungsvermögen des Klimas der Camargue und im ständigen Vorhandensein von Salz im Bodenwasser. Dank der Einführung der Reiskultur konnte hier ein gewisses Gleichgewicht erreicht werden.

РЕЗЮМЕ

Агрономические задачи района Камарг.

П. ГУНИ — Научный Центр Аргон : Изсл. Юго-Востока.

Район Камарг образовался из материалов накапливавшихся в устье Роны начиная с эпохи обледенения Вюрма и до наших дней. Вследствие процессов протекавших при формировании дельты, район Камарг представляется как мозаика возвышенных и низких зон. Сельское хозяйство занимает возвышенные зоны, в то время как депрессии заполняются лиманами и болотами. С точки зрения сельскохозяйственной — наиболее характерным элементом района Камарг является присутствие соли, приводящее к образованию засоленных почв типа солончаков. Мелиорация этих почв может быть достигнута при помощи удаления соли вымыванием. Высокая испарительная способность климата данного района и постоянное присутствие соли в грунтовых водах — представляют главные трудности. Равновесие достигнуто благодаря введению культуры риса.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AGUESSE M. P., 1958. Aperçu du régime hydraulique de la Camargue et de son influence sur les déplacements du sel. *Congrès des Sociétés Savantes,* Aix-Marseille.

ARRIGHI DE CASANOVA J., 1953. *L'assainissement agricole de la Camargue.* Publication du Service du Génie Rural.

BERTHEMONT J., 1962. Le Riz et la Mise en Valeur de la Camargue. *Rev. Géogr. Lyon,* 153.

BORDAS J., 1945. Les Vignobles de Sable en Camargue. *Ann. agron.,* 215.

BORDAS J., HUGUET F., 1951. Sols de Camargue et Riziculture. *C. R. Acad. Agric.,* 629.

CERIGHELLI R., GAND E., 1952. Les Sols de Camargue. *Ann. agron.,* 861.

CLAVE P., BOMPARD A., 1960. Évolution récente de l'Agriculture en Camargue. *Journée du Riz,* Arles.

GEORGE P., 1955. *La région du Bas-Rhône.* Baillère, Paris.
GOUNY P., MAZOYER R., 1949. Sols salins en Provence Orientale. *Ann. agron.*, 331.
HEURTEAUX P., 1962. L'eau et le sol en Camargue. Position du problème et résultat des premières recherches. *La Terre et la Vie*, 11.
HUGUET F., 1953. Les Sols de Rizière. *Rizic. Franç.*, Avignon.
KRUIT C., 1955. *Sediments of the Rhone Delta.* Mouton and Co, Gravenhage.
DU LAC P., 1953. Contribution à l'étude de l'amélioration des terres salées dans les Basses-Plaines.
PÉLISSIER F., 1956. L'assainissement agricole de la Camargue. *Rizic. France*, 43, 4.
RAZAVET C., 1951. L'évolution lagunaire en Camargue. *C. R. Acad. Sci.*, **233**, 264.
TERMIER H., TERMIER G., 1961. *La trame géologique de l'Histoire Humaine.* Masson, Paris.
SALETTE J. E., 1962. Observations de quelques sols de rizière en Camargue. *Bull. A. F. E. S.*, 412.
TALLON G., 1959. Les sols alcalins de la Camargue et leur végétation. *La Terre et la Vie*, 1.

Le Directeur-Gérant : M. L. CAGNAC

Imprimerie Bussière à Saint-Amand (Cher), France. — 12-5-1964

Dépôt légal : 2e trimestre 1964. *N° d'impression : 361.*

ANNALES
AGRONOMIQUES

VOLUME 15 1964 NUMÉRO 3

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE
149, rue de Grenelle - PARIS-7e

Ann. agron., 1964, **15** (3), 207-229

ÉTUDE DE LA SOLUBILISATION ACIDE D'UNE ILLITE : EXTRACTION DU POTASSIUM ET ÉVOLUTION DU RÉSIDU

J. C. ARVIEU et J. CHAUSSIDON

Station centrale d'Agronomie,
Centre national de Recherches agronomiques, Versailles (Seine-et-Oise)

SOMMAIRE

On étudie la solubilisation, en milieu acide, du potassium d'une illite, en relation avec la destruction de son réseau cristallin. Les résultats sont interprétés cinétiquement et sont complétés par l'étude de la structure du résidu.

INTRODUCTION

La capacité de fixation d'un sol pour le potassium est avant tout conditionnée par la nature de sa fraction argileuse. On a donné diverses explications du phénomène. Cependant, dans les conditions naturelles, un rôle important est dévolu aux minéraux argileux du type illite. VOLK a remarqué que cette fixation de potassium s'accompagnait d'une évolution de la fraction argileuse vers des minéraux du type muscovite (VOLK, 1933). D'autre part, dans les sols riches en illite, elle n'est pas consécutive à une série d'humectations-dessications. MARTIN (MARTIN et *al.*, 1945) et VAN DER MAREL (VAN DER MAREL, 1954) ont montré que K peut être fixé, même dans des conditions d'humidité importante. Une fois fixé, ce potassium n'est pas susceptible d'être échangé isotopiquement (WICKLANDER, 1950) ou extrait avec les réactifs usuels.

Nous avons expérimentalement constaté que le traitement d'une illite potassique par des solutions de tétraphénylborate ou de cobaltinitrite de sodium qui,

insolubilisant le potassium, déplacent l'équilibre d'échange (SCOTT et *al.*, 1960), ne permet d'en extraire que la capacité d'échange. Le traitement par une solution acide permet de pousser plus loin l'extraction du potassium à condition de le faire à chaud et pendant un temps suffisamment long. Toutefois, cette solubilisation du K s'accompagne toujours de celle du réseau alumino-silicique de l'argile. Le potassium fixé ne peut être libéré sans autre modification du minéral.

Nous avons été ainsi amenés à envisager la stabilité d'une illite en milieu acide. Nous avons systématiquement étudié le passage en solution du K et des ions de constitution, en envisageant le problème sous son aspect cinétique. La phase solide résiduelle a fait l'objet d'études physiques aux différents stades de l'altération du minéral.

I. — DONNÉES EXPÉRIMENTALES, MATÉRIEL ET MÉTHODES

1) *Matériel*

C'est une illite qui provient d'un gisement du Puy-en-Velay (Haute-Loire). Elle a été décrite par GABIS (GABIS, 1958).

On en a séparé par sédimendation dans l'eau les particules de taille inférieure à 2 μ. L'étude granulométrique au microscope électronique montre une répartition très monodisperse, le diamètre le plus fréquent étant de 250 Å. (fig. 8 *a*).

L'analyse chimique totale donne pour la maille cristalline la formule structurale suivante :

$$[Si_{3,46}Al_{0,54}][(Al_{1,12}Fe^{+++}_{0,37})(Mg_{0,47}Fe^{++}_{0,02}Ti_{0,02})]O_{10}(K_{0,66}H_{0,32}Na_{0,06}Ca_{0,01})(H_2O)_2.$$

Cette formule montre qu'il existe un fort déficit de charges dont plus de la moitié provient de substitutions isomorphiques en positions tétraédriques.

Ce déficit de charge est surtout compensé par du potassium.

La capacité d'échange, faible quelle que soit la méthode utilisée pour la déterminer, est de 21 méq pour 100 g.

Les échantillons étudiés sont toujours, au préalable, entièrement saturés par du potassium.

Le diagramme de diffraction des rayons X est celui d'une illite dioctaédrique fermée à 9,92 Å (fig. 7).

2) *Réalisation de l'attaque acide*

A cause de la grande stabilité structurale du minéral étudié, nous avons dû faire appel à une attaque très énergique. Nous avons opéré en milieu chlorhydrique 2 N, à des températures allant de 55 à 76°C pour des temps de contact de 0 à 80 heures, dans un bain thermostaté à 0,1° près. Le schéma expérimental est le suivant : 20 ml d'une suspension d'argile de titre déterminé (20,68 mg/ml) sont traitées par 200 ml d'acide chlorhydrique 2,22 N pendant des temps différents et à des températures différentes. A la suite des travaux de GASTUCHE et DELMON (GASTUCHE et *coll.*, 1956) les proportions relatives des réactifs ont été calculées de telle façon que, vis-à-vis des autres réactifs et produits, la concentration en acide chlorhydrique puisse être considérée comme sensiblement constante tout au long de la réaction.

Dans une deuxième série de manipulations, nous avons en outre introduit de la silice dans le mélange réactionnel sous forme d'o. silicate d'éthyle. Dans ces conditions la solubilité limite de la silice est atteinte dès le début de la réaction et, d'après CLOOS et GASTUCHE (CLOOS et *coll.*, 1960), on ralentit la solubilisation de la couche tétraédrique.

Après centrifugation, les ions solubilisés sont dosés dans le surnageant tandis que le résidu solide, lavé, séché à l'étuve à 100°C fait l'objet d'études physiques.

3) *Méthodes analytiques*

a) *Dosage des ions solubilisés.*

— *Potassium :* par spectrométrie de la flamme à 787 mμ.
— *Magnésium :* par le versénate 0,01 M en présence de noir ériochrome T, les ions gênants sont éliminés par précipitation à chaud en milieu ammoniacal.
— *Fer :* par colorimétrie à 500 mμ du complexe fer-orthophénantroline, après réduction des ions ferriques par le chlorhydrate d'hydroxylamine.
— *Aluminium :* par colorimétrie à 395 mμ de l'oxinate en solution chloroformique. Les complexes formés par les autres cations avec la 8-hydroxyquinoléine sont éliminés par extraction fractionnée.
— *Silice :* par colorimétrie à 400 *m*μ du complexe jaune silicomolybdique en solution dans le butanol, d'après la méthode proposée par LHEUREUX et CORNIL (LHEUREUX et CORNIL, 1959).

b) *Méthodes physiques d'étude du résidu solide.*

— *Spectrographie infrarouge.*

Le résidu est examiné sous forme de pastilles au bromure de potassium : KBr plus 1, 5 p. 1 000 de résidu finement broyé, intimement mélangés. Le spectrographe utilisé est un Beckman I-R 7.

— *Surfaces.*

On mesure la surface totale par absorption d'azote à — 195°C. Les calculs sont conduits selon a méthode de BRUNAUER, EMMETT et TELLER (BRUNAUER, 1951). Les surfaces internes sont obtenues par adsorption de glycol.

— *Diffraction des rayons X.*

L'échantillon finement broyé et orienté par frottement est étudié grâce à un diffractomètre Philips. On utilise la raie Kα du cuivre filtrée par le nickel.

— *Microscopie électronique.*

Le résidu, préalablement dispersé au chlorure de lithium est examiné sur film de carbone.

Nous remercions M. M. CORNUET et DEVERGNES (Laboratoire de Virologie, Station centrale de Pathologie végétale, C. N. R. A.) ainsi que Mme OBERLIN (Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne) d'avoir bien voulu effectuer pour nous les examens.

— *Analyse thermique pondérale.*

Les mesures ont été effectuées dans le laboratoire de M. PEDRO (Laboratoire des Sols, C. N. R. A). que nous remercions bien vivement.

II. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

A. — ÉTUDE DE LA DÉGRADATION DU MINÉRAL EN MILIEU ACIDE

L'attaque du réseau cristallin est suivie par le passage en solution des cations de constitution et du potassium.

1) *Solubilisation du potassium*

Il a deux origines :

— Le potassium qui se trouve en position échangeable passe immédiatement en solution, quelle que soit la température d'attaque, en quantité égale à la capacité d'échange déterminée par d'autres méthodes.

— Le potassium interfeuillet est progressivement solubilisé, rapidement au début, puis plus lentement. Il semble même que sa solubilité tende vers une limite plus ou moins rapidement atteinte selon la température (fig. 1 *a*). Sa solubilisation n'est en aucun cas totale.

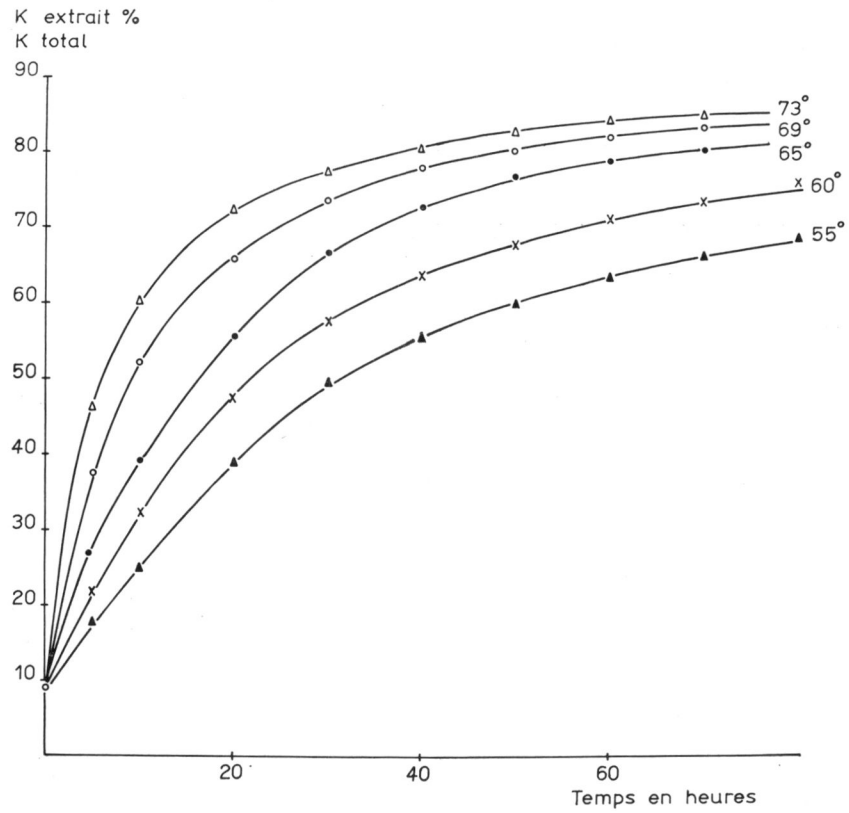


FIG. 1 *a*. — *Courbes de solubilisation de K, SiO_2 non bloquée*

2) *Solubilisation des cations du feuillet*

— Le fer et le magnésium qui sont en position octaédrique passent en totalité en solution au bout de temps d'attaque suffisants (fig. 2).

— L'aluminiun qui appartient aux deux couches est beaucoup plus lentement solubilisé (fig. 3). Comme dans le cas du potassium, il semble que l'on tende vers une solubilité limite.

Il est cependant expérimentalement difficile d'établir une distinction entre aluminium provenant de la couche tétraédrique et aluminium provenant de la couche octaédrique par la méthode proposée par OSTHAUS (OSTHAUS, 1955). Lorsque l'on ralentit la solubilisation des cations tétraédriques en introduisant dans le mélange

réactionnel 1 ml d'o. silicate d'éthyle, on constate (fig. 2 et 3) que les divers ions passent moins vite en solution mais que la même limite est finalement atteinte. Ceci n'est toutefois pas vrai pour le potassium (fig. 1 *b*).

Ce fait est d'ailleurs corroboré par la manipulation suivante : on peut reprendre les résidus d'une première attaque acide et les soumettre à une deuxième puis une troisième attaque. Ceci permet, en renouvelant chaque fois les réactifs, de pousser plus loin l'attaque du réseau silico-aluminique, la solubilité limite de la silice n'étant jamais atteinte.

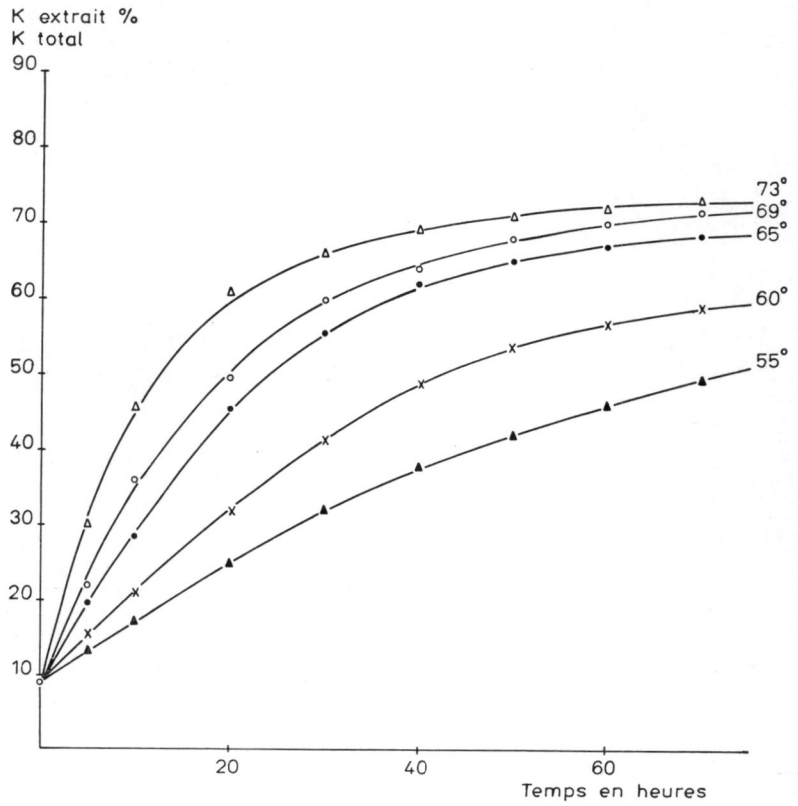


FIG. 1 *b*. — *Courbes de solubilisation de K, SiO_2 bloquée*

On constate alors (fig. 4) :

— que les cations octaédriques (le fer par exemple) passent régulièrement en solution et de la même façon que si l'attaque avait été menée en un seul temps.

— que les comportements du silicium et du potassium présentent certaines analogies. Ainsi, la solubilisation du potassium cesse pratiquement quand cesse celle de la silice ; au contraire, chaque fois qu'une quantité supplémentaire de silice

passe en solution, on observe sur la courbe de solubilisation du potassium une nette cassure. Bien plus, quand tous les cations octaédriques ont été solubilisés, potassium et silicium se comportent de façon parallèle.

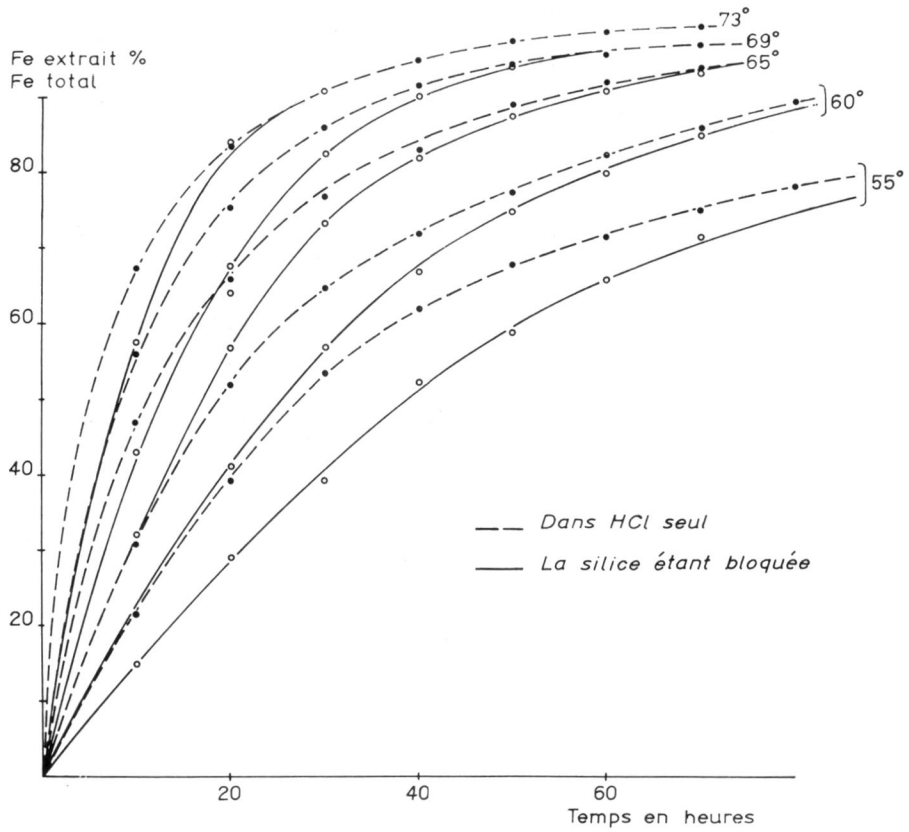


FIG. 2. — *Courbes de solubilisation de Fe*

B. — RÉSULTATS DE L'ÉTUDE PHYSIQUE DE LA PHASE SOLIDE RÉSIDUELLE

1) *Étude par spectrographie infrarouge*

Dans la partie du spectre comprise entre 850 et 1 150 cm^{-1}, l'illite étudiée possède des bandes d'absorption infrarouge qui correspondent aux vibrations des liaisons de valence entre les différents atomes du squelette silico-alumineux (FARMER, 1958 ; STUBICAN et ROY, 1959 ; TOUILLAUX et *coll.*, 1960 ; FRIPIAT, 1960).

Nous avons plus précisément suivi l'évolution de deux bandes au cours de la progression de la réaction.

— L'une $SiO\nu_1\perp$, située à 1 080 cm^{-1} sur l'illite initiale, est reliée à la symétrie propre de la couche tétraédrique.

— L'autre $SiO\nu_3//$, située à 1 030 cm^{-1}, est reliée à l'interaction couche octaé-

drique — couche tétraédrique. Elle devient inactive en l'absence de la dissymétrie apportée par la couche octaédrique.

L'observation de ces deux bandes montre que, lorsque l'attaque progresse :

— La bande $SiO\nu_3//$, dérive vers des fréquences plus élevées et se transforme de pic en épaulement. Pour les échantillons les plus attaqués, elle disparaît.

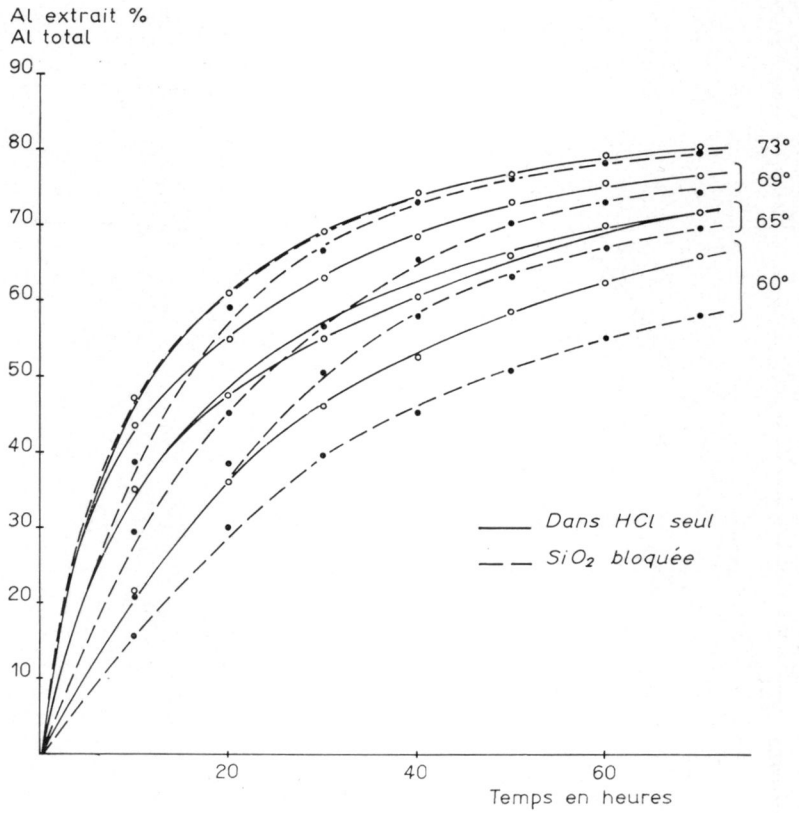


FIG. 3. — *Courbes de solubilisation de Al*

ERRATUM : Courbes pleines 65° : ne tenir compte que de la coube inférieure.

— L'épaulement correspondant à la bande $SiO\nu_1 \perp$ prend simultanément une importance relative de plus en plus grande et apparaît comme un pic centré sur 1 110 cm^{-1}.

Nous avons représenté sur la figure 5 cette portion du spectre du résidu, à différents degrés d'avancement de la réaction pour le fer, α Fe, (fraction du fer total solubilisé au temps t).

2) *Mesures de surfaces*

Au cours de la solubilisation acide du minéral, la surface totale du résidu double lorsqu'on passe de l'illite initiale à un échantillon dont le degré d'avancement pour le fer est de l'ordre de 0,85 (fig. 6).

Des essais d'adsorption de glycol ne montrent pas cependant d'augmentation sensible de la surface interne entre deux feuillets consécutifs.

Au-delà de $\alpha Fe = 0{,}85$, il y a un effondrement brusque de la surface.

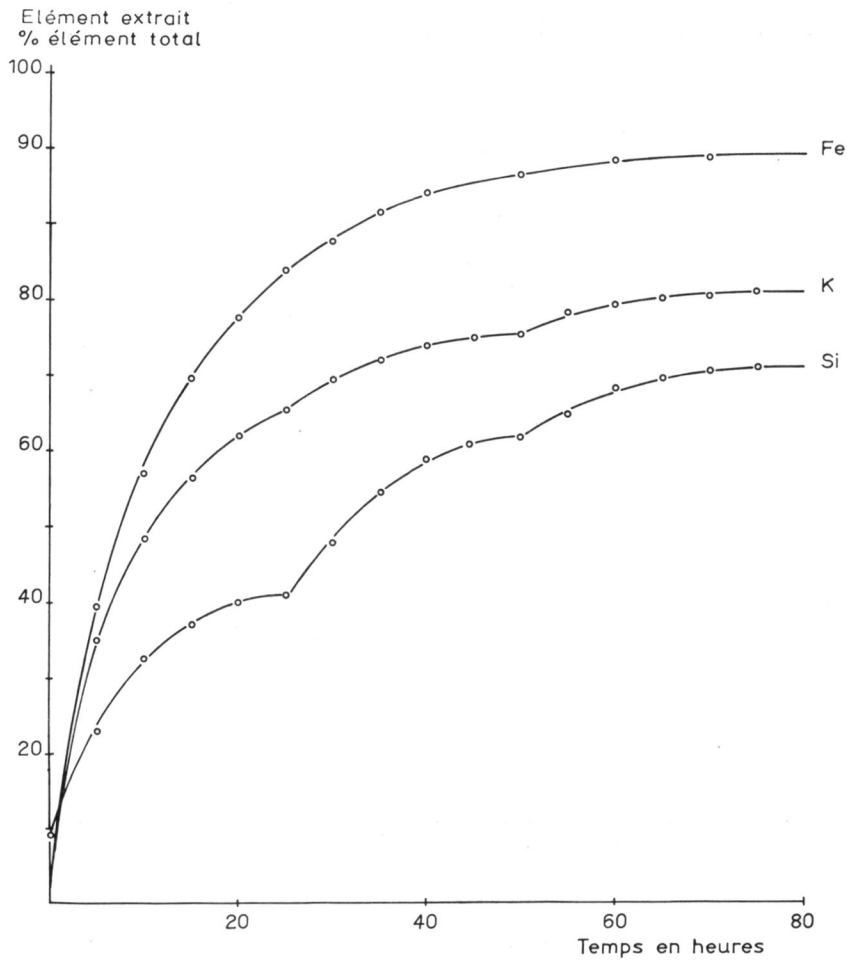


FIG. 4. — *Altération d'un échantillon soumis à des attaques acides successives à 67,5°C*

D'autre part, si l'on ralentit l'attaque de la couche tétraédrique par « blocage » de la silice, on constate que la surface mesurée est plus grande (fig. 6). Elle est maximum pour $\alpha Fe = 0{,}90$. Son effondrement brusque ne se manifeste pas ou est retardé.

3) *Diffraction des rayons X*

Nous avons rassemblé dans la figure 7 les spectres de diffraction des rayons X relatifs au résidu à divers degrés d'avancement de la réaction.

On y voit que les réflexions basales s'estompent au fur et à mesure que l'attaque progresse, mais conservent une intensité notable jusqu'à un αFe égal à 0,80. Le mode

d'empilement des ions et atomes réalisé dans l'illite est donc très stable. Il se conserve jusqu'à ce que 80 p. 100 des cations octaédriques soient solubilisés.

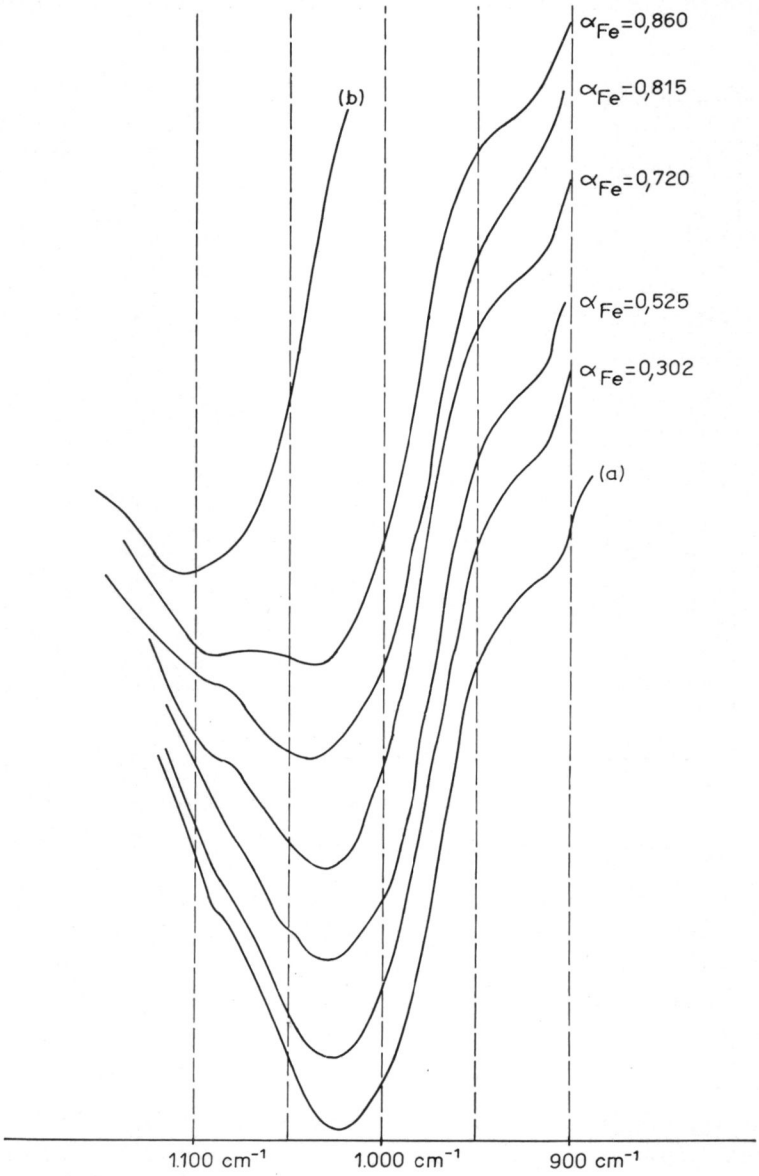


FIG. 5. — *Spectres d'absorption infrarouge*
— (*a*). Illite étudiée.
— ($\alpha_{Fe} = 0{,}302$) ($\alpha_{Fe} = 0{,}525$) etc. Résidus aux différents degrés d'avancement de la réaction pour le fer.
— (*b*) Résidu d'une ébullition prolongée dans ClH 2N.

On n'observe pas de réflexion supérieure à 10 Å : l'illite ne s'ouvre pas. Parallèlement à la diminution des réflexions basales, d'autres réflexions apparaissent et se développent. Nous ne les avons pas identifiées avec certitude.

Il semble d'autre part que l'intensité des réflexions basales diminue plus vite que celle des hko ; si le mode d'empilement réalisé dans l'illite est stable, il semble que l'arrangement selon des plans parallèles à l'axe cristallographique *c* le soit encore davantage.

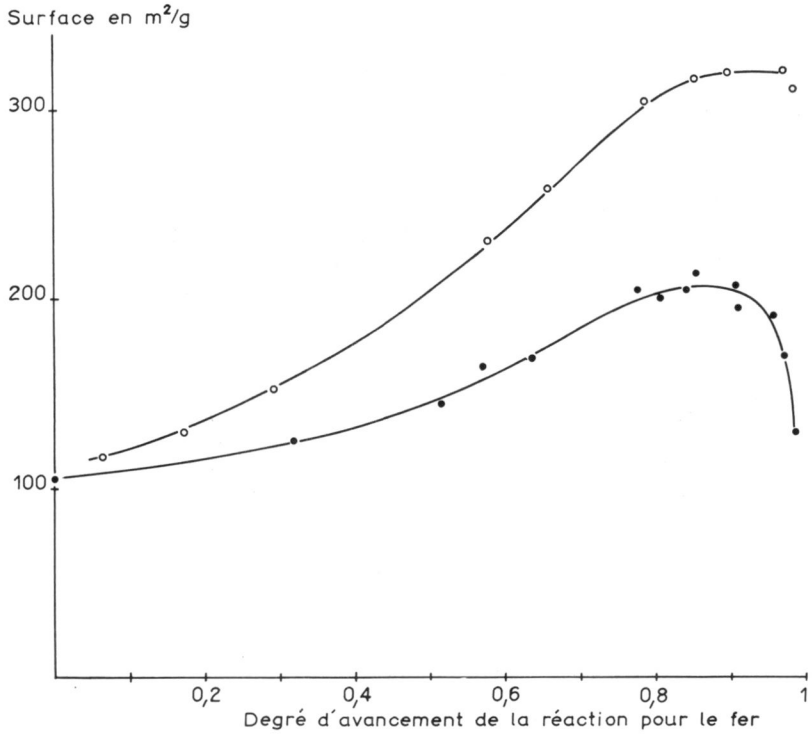


FIG. 6. — *Variation de la surface de la phase solide résiduelle au cours de l'attaque*

D'après BROWN (BROWN, 1961) la réflexion à 3,33 Å est commune à beaucoup de silicates et de variétés de silice cristallisée, de sorte qu'il n'y a rien d'étonnant à ce que le résidu la conserve avec une intensité sensiblement constante tout au long de l'attaque.

4) *Étude du résidu en microscopie électronique*

Nous reproduisons des micrographies électroniques de l'illite (fig. 8 *a*) et de la phase solide résiduelle pour différents degrés d'avancement de la réaction (fig. 8 *b*, *c* et *d*).

Elles montrent que le contour régulier des particules initiales devient de plus en plus tourmenté. L'attaque procède donc par les bords.

De plus, on constate que la surface des échantillons les plus attaqués est perforée. D'autres présentent des figures d'enroulement qui sont peut être des artefacts dus à l'impact du faisceau d'électrons, mais qui sont caractéristiques d'un amincissement des particules. L'attaque procède donc aussi par les surfaces basales.

III. — DISCUSSION DES RÉSULTATS

Le passage en solution du potassium est toujours accompagné de celui des ions de constitution. Ceci implique que l'énergie de liaison du potassium au minéral argileux soit particulièrement forte et qu'il s'y trouve dans des situations telles qu'il puisse difficilement en sortir sans autre modification de ce minéral.

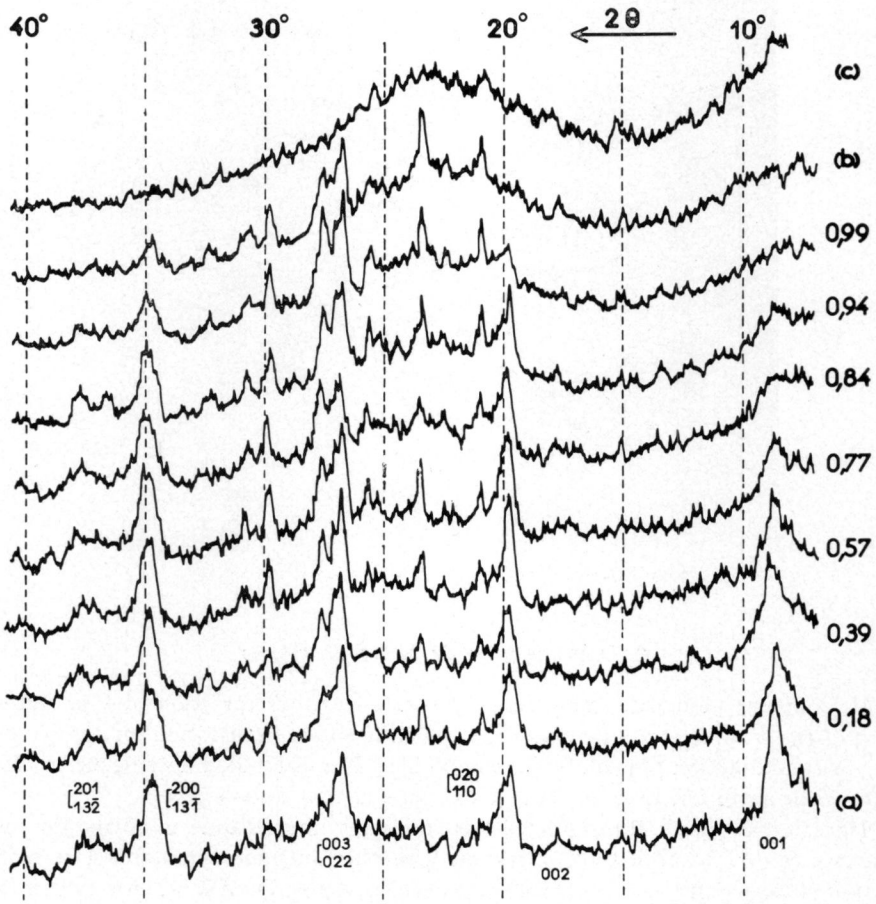


FIG. 7. — *Diagrammes de diffraction des rayons X pour différents résidus*

.A — INTERPRÉTATION CINÉTIQUE DE LA SOLUBILISATION DU MINÉRAL

La situation énergétique d'un atome ou ion dans le réseau cristallin nous est donnée par la valeur de son énergie apparente d'activation. On peut pour chaque constituant déterminer une énergie d'activation si l'on connaît pour ce constituant

les valeurs à différentes températures de la constante k de vitesse de dissolution. La relation d'ARRHÉNIUS l'exprime en effet en fonction de l'énergie d'activation et de la température absolue T. La droite $\log k = f\left(\frac{1}{T}\right)$, de pente p, donne l'énergie d'activation $E = -2{,}303\ Rp$.

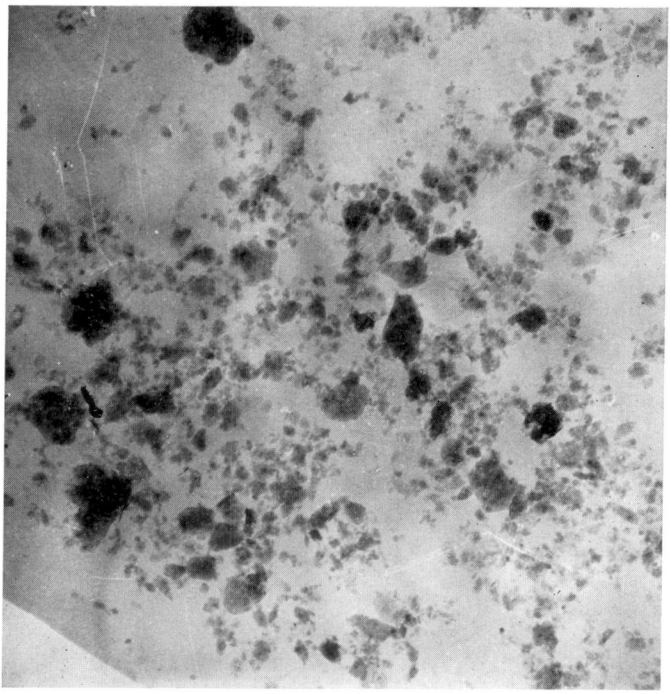


FIG. 8 *a*. — *Micrographie électronique de l'illite initiale*

1) *Détermination de la loi de vitesse*

Il convient donc de déterminer k ou encore l'expression de la vitesse $v = k \cdot f(1 - \alpha)$, α étant la fraction de réactif solide transformé au temps t et $f(1 - \alpha)$ une fonction plus ou moins compliquée de α. En milieu hétérogène, la détermination de cette fonction est dans le cas général très complexe.

Dans le cas simple d'un grain solide qui subit une attaque uniforme de toute sa surface et qui se réduit tout en restant homothétiquement semblable à lui-même, DELMON et GASTUCHE (GASTUCHE, DELMON et *coll.*, 1960 ; DELMON, 1961) ont montré que l'on pouvait mathématiquement déterminer la relation qui existe entre la vitesse et l'avancement de la réaction. Quand on a affaire à un ensemble de grains, les formules établies demeurent valables à condition que tous les grains aient la même dimension. Sinon, il convient de faire intervenir dans l'expression de la vitesse une fonction caractéristique de la granulométrie.

Il est expérimentalement possible de déterminer cette fonction par une étude au microscope électronique par exemple. On pourrait donc penser pouvoir appliquer ces résultats à notre cas particulier. Mais deux difficultés se présentent *a priori :*

L'attaque des particules argileuses ne procède pas par homothétie. Nous avons, en effet, déjà vu que les cations octaédriques se dissolvent plus rapidement que les cations tétraédriques.

De plus, la fonction granulométrique expérimentalement déterminée, n'est peut être pas la même, d'une part dans le réactif d'attaque, d'autre part aux différentes températures. Il est difficile de le vérifier. Quand la réaction progresse, elle se trouve profondément modifiée. Or, la granulométrie est l'un des facteurs qui influe le plus sur la vitesse de la réaction.

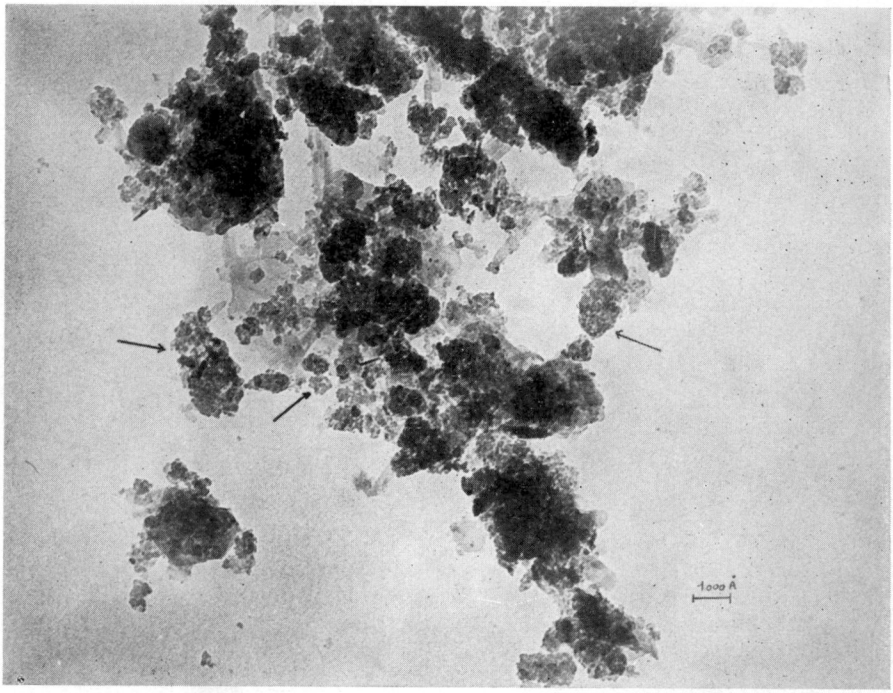


FIG. 8 *b*. — *Micrographies électroniques de divers stades d'altération*

Néanmoins, dans la mesure où l'on peut définir pour chaque constituant et à chaque température une constante de vitesse k qui soit effectivement constante, ne serait-ce que tout au début de la réaction, il sera possible de calculer pour ce constituant une énergie d'activation. Le problème se ramène alors au choix de l'expression mathématique de α qui, laissant k constant, représente au mieux les variations expérimentalement observées de la vitesse.

Pour faire ce choix, nous avons comparé les courbes expérimentales aux courbes théoriques que permettent de tracer les résultats de la cinétique des systèmes réactionnels homogènes.

Pour faciliter cette comparaison, on étudie les variations de k non pas en fonction du temps mais en fonction du rapport $\frac{t}{t\,0{,}6}$ du temps courant au temps nécessaire pour obtenir un degré d'avancement de la réaction de 0,6.

En cinétique homogène, on peut définir la vitesse d'une réaction à partir de son degré d'avancement. Pour une réaction d'ordre q quelconque, on a :

$$V_a = \frac{d\alpha}{dt} = k_a(1 - \alpha)^q$$

soit

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^q} = k_a dt$$

qui, par intégration donne :

$$k_a t = \frac{1}{q - 1}\left[\frac{1}{(1 - \alpha)^{q-1}} - 1\right]$$

ou en posant

$$\tau = (q - 1)k_a t$$

$$\tau = \frac{1}{(1 - \alpha)^{q-1}} - 1$$

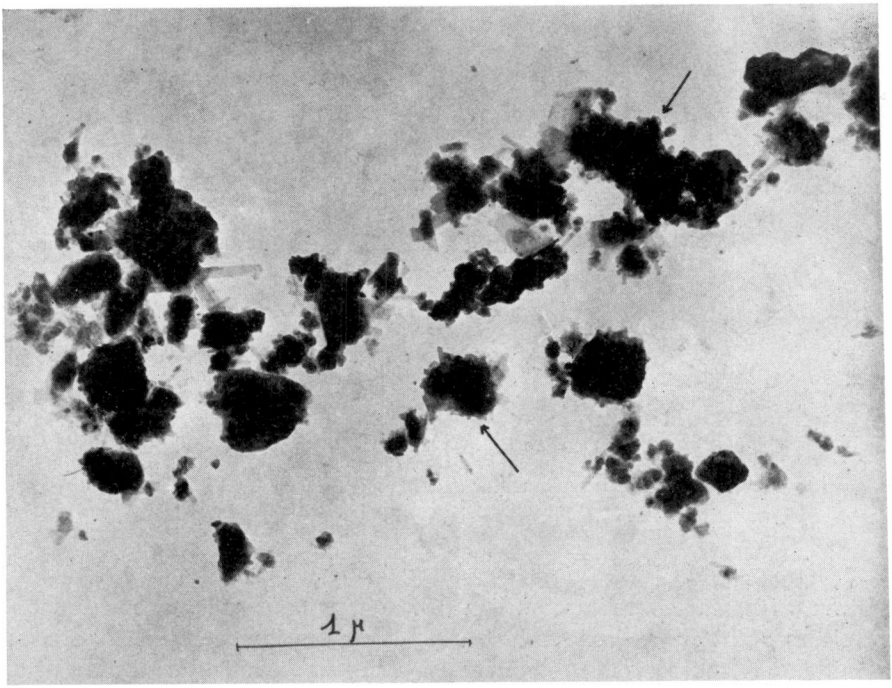


FIG. 8 *c*. — *Micrographies électroniques de divers stades d'altération*

On peut ainsi calculer τ 0,6, grandeur proportionnelle à t 0,6 pour un ordre q et une constante k_a donnés, en faisant $\alpha = 0{,}6$ dans l'expression précédente.

En faisant varier τ de 0 (pour $t = 0$) à τ 0,6 (pour $t = t$ 0,6), on peut déterminer $\alpha = \frac{1}{(1 + \tau)^{1/q-1}}$ que l'on porte en fonction de $\frac{\tau}{\tau\ 0{,}6} = \frac{t}{t\ 0{,}6}$

Il suffit alors de comparer les courbes expérimentales aux courbes théoriques

pour déterminer l'expression de la fonction $f(1 - \alpha)$. Cette comparaison conduit aux expressions :

— Pour le potassium, (fig. 9) :

$$V_a = k_a(1 - \alpha)^2 \text{ et } k_a t = \frac{1}{1 - \alpha} - 1$$

caractéristiques d'un ordre 2 par rapport au potassium non solubilisé. Mais l'ordre n'a pas ici la signification qu'il a en cinétique homogène ; il s'agit de relations purement formelles.

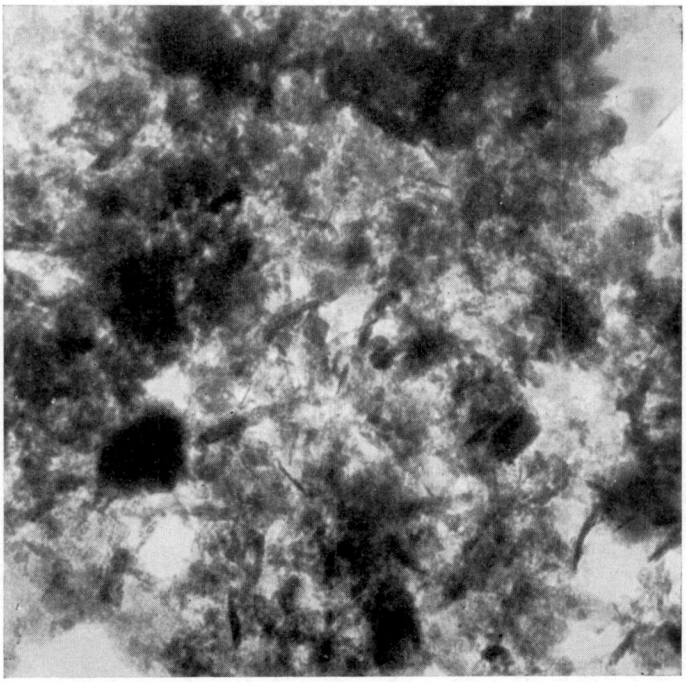


FIG. 8 *d*. — *Micrographies électroniques de divers stades d'altération*

— Pour le fer (fig. 10) :

$$V_a = k_a(1 - \alpha)^{2/3} \text{ et } k_a t = [3 1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$$

— Et pour l'aluminium (fig. 11) :

$$V_a = k_a(1 - \alpha)^{8/3} \text{ et } k_a t = \frac{3}{5}\left[\frac{1}{(1 - \alpha)^{5/3}} - 1\right]$$

Ces diverses expressions de α en fonction du temps définissent des droites de pente k_a proportionnelle à la constante de vitesse k. Dans le cas du fer, on obtient une relation semblable à celle qu'ont mathématiquement déterminée les auteurs précités, dans le cas simple d'une attaque uniforme procédant par homothétie, soit :

$$kt = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}.$$

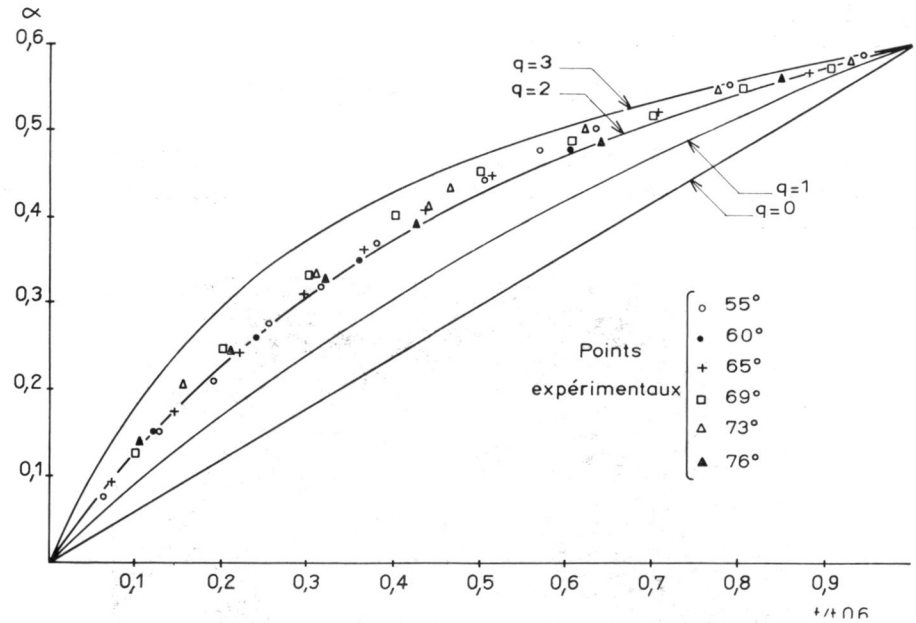


FIG. 9. — *Comparaison en coordonnées réduites des courbes expérimentales et théoriques pour K*

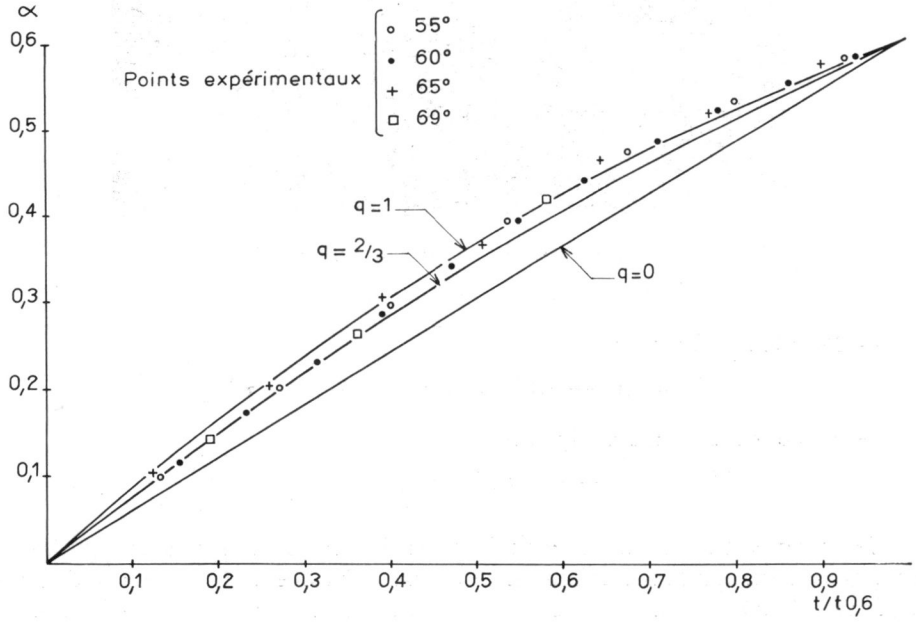


FIG. 10. — *Comparaison en coordonnées réduites des courbes expérimentales et théoriques pour Fe*

Dans les autres cas, les relations plus complexes obtenues, traduisent la complexité de la réaction. Il convient alors de considérer, non seulement l'avancement de l'interface réactionnel, mais aussi des processus de germination, de diffusion limitative, etc., en plus de la répartition granulométrique.

2) *Calcul des énergies d'activation*

Cette méthode nous a donné pour les différents cations constitutifs du minéral, les valeurs suivantes de l'énergie d'activation (tabl. 1).

TABLEAU I

Cation	E en kcal. mole^{-1}	
	SiO_2 non bloquée	SiO_2 bloquée
K^+	22	22
Fe^{3+}	21	21,4
Mg^{2+}	16	—
Al^{3+}	21	19

Il convient tout d'abord de remarquer la valeur élevée de l'énergie d'activation du potassium. Elle est du même ordre de grandeur que celle des autres cations qui constituent le réseau cristallin. Il ne s'agit donc pas d'une simple réaction d'échange ionique, laquelle mettrait en jeu des énergies beaucoup plus faibles de 4 à 5 kcal · mole^{-1}. On doit considérer que le potassium appartient à l'édifice cristallin au même titre que les autres éléments.

Pour les cations octaédriques et le potassium, les résultats obtenus sont identiques, que la silice soit bloquée ou pas. Pour l'aluminium qui est susceptible d'exister dans les deux couches, le fait de ralentir la solubilisation de la couche tétraédrique, paraît diminuer la valeur de l'énergie apparente d'activation. L'aluminium octaédrique est alors solubilisé préférentiellement et ceci montre que les cations octaédriques sont dans des situations énergétiquement moins stables.

B. — Essai d'établissement du schéma rationnel

Lors de l'étude chimique de l'altération acide du minéral, nous avons vu que la couche octaédrique se dissout plus vite que la couche tétraédrique. Ce fait est d'ailleurs bien connu et a été constaté par d'autres auteurs (Osthaus, 1955 ; Cloos, Gastuche et coll., 1960). Les résultats obtenus montrent aussi que le réseau cristallin de l'illite retient très fortement le potassium et que dans cette rétention la couche tétraédrique joue un rôle important.

D'autre part, les modifications subies par le spectre infrarouge de l'argile aux divers stades de l'attaque peuvent s'interpréter en admettant qu'il y a une individualisation progressive de la couche tétraédrique. Par suite de la destruction

plus rapide de la couche octaédrique, l'interaction couche octaédrique-couche tétraédrique diminue.

Parallèlement, on observe une augmentation de la surface de la phase solide résiduelle. Mais l'illite initiale, très fermée, ne s'ouvre pas, ainsi que le montrent les essais d'adsorption de glycol et l'étude radiocristallographique.

Les réflexions qui apparaissent (fig. 7) pourraient laisser penser qu'il y a un enrichissement du résidu en une impureté, en feldspath par exemple, par suite de la solubilisation préférentielle de l'illite. Il semble que cela ne soit pas le cas.

En effet, l'expérience nous montre qu'on peut faire disparaître sa structure cristalline par simple passage au four à 800°. Ceci, nous l'avons vérifié, n'a pas lieu dans le cas d'un enrichissement en feldspath.

Tous ces faits expérimentaux s'interprètent par contre bien lorsque l'on émet avec OSTHAUS (OSTHAUS, 1956) l'hypothèse que, au cours de l'attaque, les particules d'illite s'évident à la façon de bobines.

Ce processus laisse « en suspens » deux couches siliciques appartenant à deux feuillets consécutifs. Ces deux couches seraient maintenues accolées entre elles par l'intermédiaire d'ions K, et aux deux couches suivantes, par des résidus de couche octaédrique.

Toutefois, les micrographies électroniques nous apportent la preuve que ce processus, s'il intervient, n'est pas le seul. L'amincissement des particules, la perforation de leur surface sont autant de faits qui indiquent que l'attaque se fait aussi par les surfaces basales.

La superposition de ces deux mécanismes conduirait à la formation d'un produit résiduel particulièrement stable auquel on pourrait attribuer un déficit de charge et la propriété de retenir une certaine quantité de potassium. Ainsi, alors que la couche octaédrique a presque entièrement disparu, le résidu d'attaque contient encore 20 p. 100 de l'aluminium initial et 15 à 25 p. 100 de potassium.

L'expérience nous apprend que l'extraction de ce potassium en milieu acide est possible à condition de se placer dans des conditions telles que la silice soit soluble. Au contraire, si l'on amène artificiellement, dès le début de la réaction, la solubilité de la silice à sa valeur limite, on retarde l'altération du résidu qui, à degré d'avancement égal, a une surface plus grande.

De même, dans cette hypothèse, la diminution rapide de la valeur de la surface au-delà d'un degré d'avancement pour le fer égal à 0,85, s'expliquerait par le fait que l'empilement de ces motifs ne serait stable que tout autant qu'il reste un nombre suffisant de cations octaédriques.

C. — Stabilité du résidu

Nous avons cherché à avoir des preuves plus tangibles du mécanisme invoqué. Il est en effet difficile d'admettre que le produit résiduel possède la stabilité que nous avons par ailleurs mise en évidence.

En effet, les oxygènes communs aux deux couches sont, après le départ des cations octaédriques, porteurs de charges négatives qu'il convient de neutraliser. Elles peuvent l'être par les ions H_3O^+ du milieu réactionnel. Cela doit correspondre à une augmentation de la quantité d'eau de constitution.

Pratiquement, lorsqu'on fait une analyse thermique pondérale du résidu aux divers stades de l'attaque, on constate que la quantité d'eau qu'il perd au-delà

TABLEAU 2

Analyse thermique pondérale du résidu

Degré d'avancement de la réaction pour le fer	Pertes en eau pour 100 g de résidu	
	en deçà de 400°C	au delà de 400°C
0	4	4,4
0,09	4,4	4,3
0,36	5,2	3,9
0,42	6,7	4
0,54	5,1	4,2
0,68	5	3,6
0,87	4,6	3,4

de 400°C est sensiblement constante jusqu'à un degré d'avancement pour le fer égal à 0,5 ; ensuite elle tend à diminuer (tabl. 2).

Sans faire de calcul, on conçoit que la solubilisation des cations octaédriques

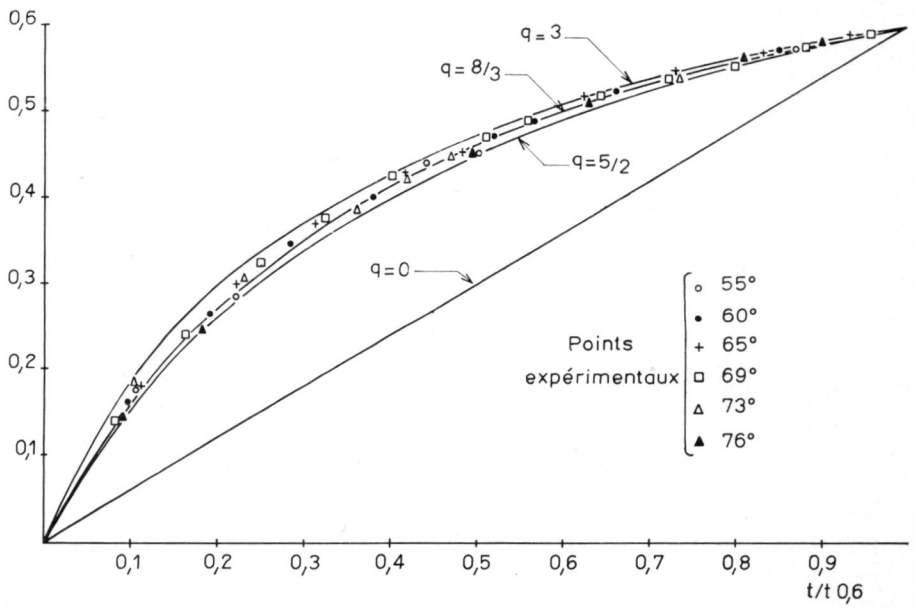


FIG. 11. — *Comparaison en coordonnées réduites des courbes expérimentales et théoriques pour Al*

devrait s'accompagner d'une diminution de la quantité d'eau de constitution. Le fait qu'elle demeure constante prouve que de nombreux groupements hydroxyles viennent se fixer sur le résidu.

D'autre part, ces groupements H_3O^+ doivent pouvoir être remplacés par divers cations et le résidu doit avoir une capacité d'échange plus grande. C'est ce que l'expérience montre. La capacité d'échange (obtenue par saturation à l'aide d'une solution de chlorure de potassium N et extraction à l'acide chlorhydrique 0,1 N) passe de 21 méq pour 100 g d'illite initiale à 29 méq pour un produit résiduel dont le degré d'avancement pour le fer est égal à 0,5 (fig. 12).

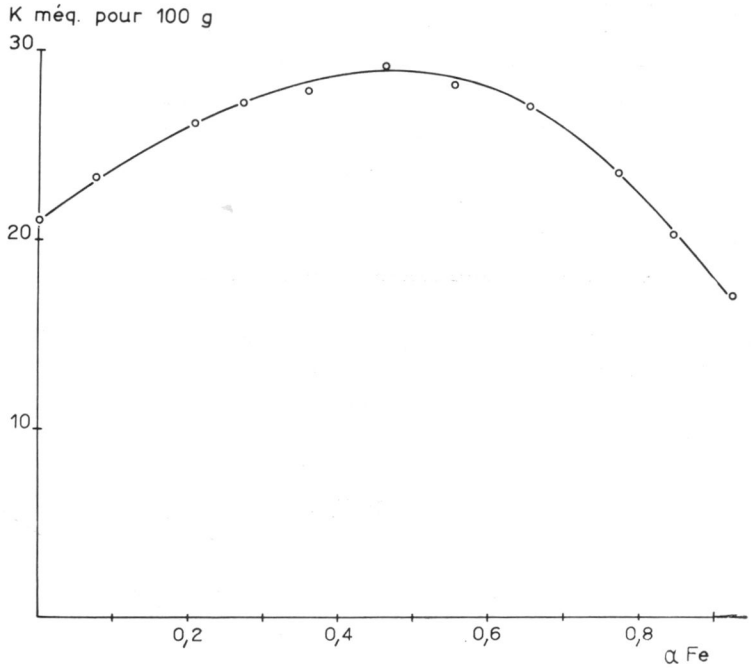


FIG. 12. — *Capacité d'échange du résidu aux différents stades de l'altération acide*

Dans le mécanisme invoqué, l'empilement d'atomes réalisé dans l'illite se conserve au cours de la solubilisation du minéral. Il doit alors être possible, par « réintégration » de certains cations, de reconstituer la couche octaédrique. Nous avons traité des résidus d'attaque acide par des solutions de Mg^{2+}, Al^{3+}, Co^{2+}, à des pH voisins de ceux de précipitation de leurs hydroxydes. L'étude en spectrographie infrarouge du produit qui en résulte montre que les deux bandes $SiO\nu_1 \perp$ et $SiO\nu_3$ // retrouvent les intensités relatives et sensiblement les positions qu'elles avaient initialement (fig. 13).

Si nous attribuons aux deux bandes les significations que leur a données FARMER (FARMER, 1958) ceci implique la reconstitution au moins partielle d'une couche octaédrique.

Le même traitement au pH des solutions aqueuses N des sels de ces cations, ne produit aucune modification du spectre. Il en est de même si l'on traite le résidu

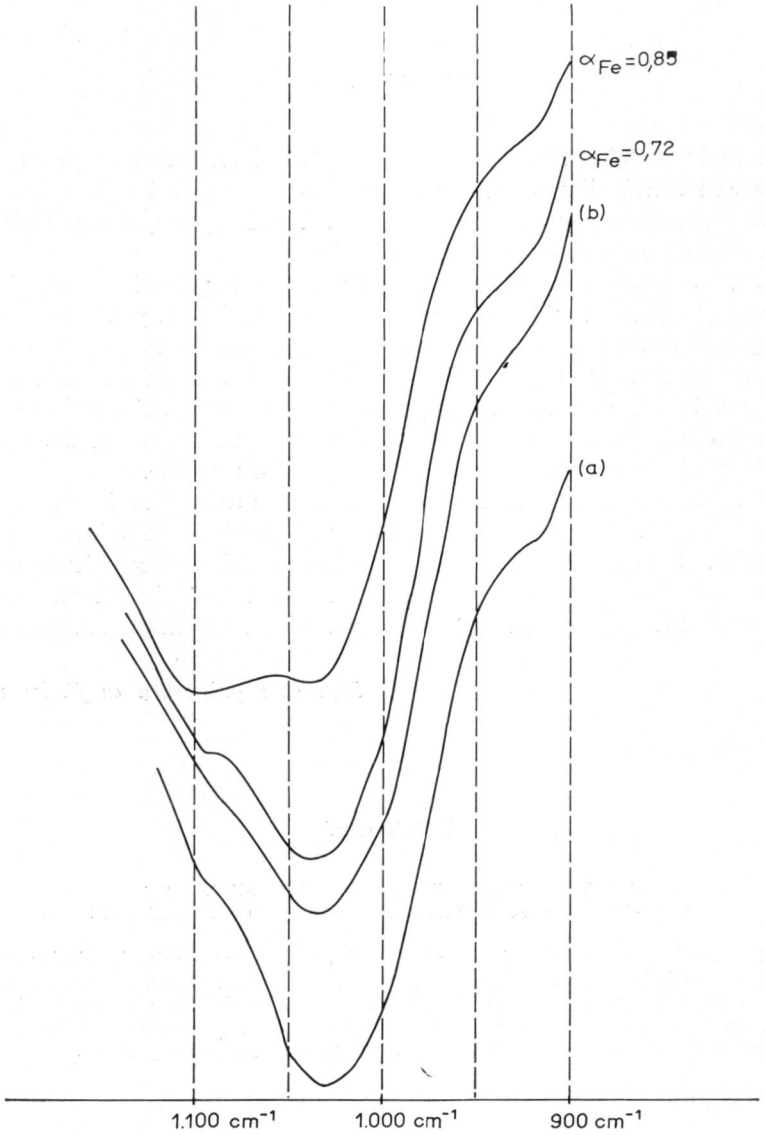


FIG. 13. — *Spectres infra-rouges concernant la réintégration de Mg en position octaédrique*
(*a*) Illite initiale.
(α_{Fe} = 0,72) (α_{Fe} = 0,85). Résidus à deux degrés d'avancement différents.
(*b*) Mêmes résidus après traitement par une solution de Cl_2Mg N, à pH 8,5.

par des solutions de K^+, Na^+, Ba^{2+}, quels que soient leurs pH. Il semble en outre qu'au-delà d'un degré d'avancement pour le fer égal à 0,9, le résidu perde la possibilité de reconstituer sa couche octaédrique. C'est précisément à partir de ce degré d'attaque que l'empilement réalisé dans l'illite s'effondrerait.

CONCLUSION

Cette étude de l'altération en milieu acide d'une illite nous a conduit à calculer les valeurs de l'énergie d'activation pour le potassium et pour les cations de constitution. Elles sont du même ordre de grandeur. Ceci suggère que le potassium fait partie du minéral au même titre que ces cations.

D'autre part, nous avons vu que la solubilisation du potassium en milieu acide s'accompagne toujours de celle des cations de constitution. Il y a donc une corrélation entre la libération du potassium et la destruction du réseau cristallin de l'argile.

Ces faits confirment toutes les hypothèses au sujet du rôle des illites dans le phénomène de la « rétrogradation » du potassium dans les sols. Il est en effet certain que, même dans les sols les plus acides ou dans les conditions de lessivage les plus intenses, le stock de potassium ainsi fixé sera très peu mobile.

Nous avons aussi mis en évidence que l'altération acide du minéral touche surtout la couche octaédrique et donne un résidu solide très stable qui contient encore du potassium. Ce résidu pourrait dans certaines conditions reconstituer sa couche octaédrique aux dépens des cations du milieu extérieur. Ceci rejoint les constatations de Volk et donne quelques indications sur la genèse des minéraux micacés dans les sols.

Reçu pour publication en février 1964.

SUMMARY

A STUDY OF THE ACID-SOLUBILITY OF AN ILLITE :
EXTRACTION OF POTASSIUM AND EVOLUTION OF THE RESIDUE

The solubility in hydrochloric acid of potassium in an illite was studied in relation to the alteration of the mineral. The attacks on the crystal lattice is followed by the dissolution of the component cations. Kinetic interpretation of the results yields an activation energy of 22 kcal mole^{-1}, which is of the same order as that of the component cations. A physical study of the solid residue produced makes recognition of the mechanism involved in the reaction possible.

ZUSAMMENFASSUNG

STUDIUM DER SAUREN SOLUBILISIERUNG EINER ILLITE :
KALIUMEXTRAHIERUNG UND EVOLUTION DES RÜCKSTANDES

Man untersucht die Solubilisierung des Kaliums einer Illite mittels Salzsäure in Verbindung mit der Verwitterung des Minerals. Dem Angriff auf das Kristallnetz folgt die Solubilisierung der konstituierenden Kationen. Die kinetische Auswertung der Resultate führt, für das Kalium, zu einer Aktivationsernergie von 22 kcal Mol^{-1} von gleicher Grössenordnung wie die konstituierenden Kationen. Dank der physikalischen Untersuchung des festen Rückstandes kann eine Mechanisierung der Reaktion erreicht werden.

РЕЗЮМЕ

Изучение растворимости иллита в кислой среде : извлечение калия и эволюция остатка.

Ж. К. АРВЬЕ и Ж. ШОССИДОН — Версаль.

Авторы изучали растворимость калия иллита в соляной кислоте в связи с изменениями вызванными у минерала. За проникновением раствора в кристаллическую сеть, следует переход в него составных катионов. Синетическое истолкование результатов приводит к энергии активации в 22 Ккал. моль$^{-1}$ для калия, то-есть примерно той-же величине что и для составных катионов. Физический анализ твердого остаточного продукта позволяет проследить механизм реакции.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BROWN G., 1961. The X ray identification and crystal structures of clay minerals. *Min. Soc.* (Clay minerals group), London.

BRUNAUER S., 1951. *The absorption of gas and vapours.* I. *Physical absorption.* Oxford Univ. Press, London, p. 511.

CLOOS P., GASTUCHE M. C., CROEGAERT M., 1960. Cinétique de la destruction de la glauconite par l'acide chlorhydrique. *C. R. Congrès Géologie,* Copenhague.

DELMON B., 1961. L'allure cinétique des réactions hétérogènes, attaque uniforme de toute la surface de l'échantillon. *Rev. Inst. Franç. Pétrole,* **16**, nº 12, 1477-1509.

FARMER V. C., 1958. The infrared spectra of talc, saponite and hectorite. *Min. Mag.*, **31**, 829-845

FRIPIAT J. J., 1960. Application de la spectrographie infrarouge à l'étude des minéraux argileux. *Bull. Groupe Franç. Argiles,* **12**, 25-41.

GABIS V., 1958. Étude préliminaire des argiles oligocènes du Puy-en-Velay (Haute-Loire). *Bull. Soc Franç. Min. Crist.*, **81**, 183-185.

GASTUCHE M. C., DELMON B., VIELVOYE L., 1960. La cinétique des réactions hétérogènes. Attaque du réseau silico-aluminique des kaolinites par l'acide chlorhydrique. *Bull. Soc. Chim. France,* 60-70.

LHEUREUX M., CORNIL J., 1959. Dosage spectrométrique de la silice dans les roches, les sols, les végétaux et les eaux. *Indust. Chim. Belge,* **24**, 634-640.

MARTIN J. C., OVERSTREET R., HOAGLAND D. R., 1945. Potassium fixation in soils in replaceable and non replaceable forms in relation to chemical reactions in the soil. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, **10**, 94-101.

OSTHAUS B., 1955. Chemical determination of tetrahedral ions in nontronite and montmorillonite. *Clays and Clay Minerals,* 405.

OSTHAUS B., 1956. Kinetic studies on montmorillonite and nontronite by the acid dissolution technique. *Clays and Clay Mineral,* 301.

STUBICAN V., ROY R., 1959. *Pensylvania State University.* College of Mineral Industries. *Technical report nº 3*; API project 55. Annual Report 1959. The assigment of the IR absorption bands, in layer lattice silicates.

SCOTT A. D., HUNZIKEE R. R., HANWAY J. J., 1960. Chemical extraction of potassium from soils and micaceous minerals with solutions containing sodium tetraphenylboron. I. Premilary experiments. *Soils Sci. Soc. Am. Proc.*, **24**, 191-194.

TOUILLAUX R., FRIPIAT J. J., TOUSSAINT F., 1960. Étude par spectrographie infrarouge des minéraux argileux. *7th Int. Cong. Soil Sci.*, Madison, 460-467.

VAN DER MAREL H. W., 1954. Potassium fixation in Dutch soils : mineralogical analysis. *Soil. Sci.*, **78**, 163-179.

VOLK N. J., 1933. Formation of muscovite in soils and refinements in specific gravity separation. *Am. J. Sci.*, **26**, 114-129.

WICKLANDER L., 1950. Fixation of potassium by clays saturated with different cations. *Soil Sci.*, **69**, 261-268.

Ann. agron., 1964, **15** (3), 231-242

RÔLE VECTEUR DE DIVERS ANIONS MINÉRAUX OU ORGANIQUES DANS LES PHÉNOMÈNES GÉOCHIMIQUES ET PHYSIOLOGIQUES

6e MÉMOIRE

E. M. BASTISSE

Laboratoire des Sols,
Centre national de Recherches agronomiques, Versailles (Seine-et-Oise)

SOMMAIRE

Les précipités d'hydrates d'oxydes métalliques et les floculats des complexes métallo-siliciques du fer (ferrique), de l'aluminium et du manganèse ont été lavés à l'eau distillée par mise en suspension et décantations successives.

Lorsque l'on prolonge les opérations, on obtient des liquides ayant des teneurs souvent élevées en ces différents éléments métalliques. Ceux-ci deviennent ainsi présents dans les solutions, à l'état d'hydrosols pour les précipités, et de pseudo-solutions pour les floculats.

I. — INTRODUCTION

Dans les travaux antérieurs (DEMOLON et BASTISSE, 1942, 1944, BASTISSE, 1945, 1946, 1949, 1960-1963), nous avons étudié les complexes colloïdaux métalliques électro-négatifs ou neutres que l'on peut obtenir avec tous les métaux, et en particulier avec le fer (ferreux ou ferrique). L'agent de protection étant le plus souvent la silice, qui joue le rôle de vecteur et maintient le fer présent dans la solution, ce qui permet d'assurer la nutrition ferrique des végétaux.

Dans le présent mémoire, nous étudierons les conditions dans lesquelles, au labo-

ratoire, peuvent être mis et maintenus présents dans la solution, de façon plus ou moins prolongée :

le fer (ferrique),
l'aluminium,
le manganèse,

à l'état :

1°) d'hydrosols métalliques ;

2°) de pseudo-solutions de complexes métallo-siliciques présentant des rapports SiO_2/métal, de moins en moins élevés, comparativement à ceux utilisés jusqu'ici.

Les déterminations analytiques ont été faites soit gravimétriquement, surtout pour SiO_2 lorsque cela était possible, soit colorimétriquement dans les autres cas (CHARLOT G. et GAUGUIN R., 1952), en utilisant :

— pour le fer : la méthode à l'orthophénantroline,

— pour l'aluminium : la méthode à l'aluminon,

— pour le manganèse : la méthode de transformation en permanganate par oxydation.

II. — PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Dans 2 séries de 3 bocaux de dimensions appropriées, et pour un volume final de 2 000 cc de liquide, on introduit les produits suivants :

1re *Série. Hydrosols métalliques.*

— Essais sur le fer (ferrique) : 4 gr de fer-métal sous forme de sulfate ferrique ammoniacal cristallisé à 24 H_2O.

— Essais sur l'aluminium : 2 g d'aluminium-métal sous forme de sulfate alumino-potassique cristallisé à 24 H_2O.

— Essais sur le manganèse : 4 g de manganèse-métal sous forme de sulfate de manganèse cristallisé à 1 H_2O.

2e *Série. Pseudo-solutions de complexes métallo-siliciques.*

— Essais sur le fer (ferrique) 160 mg de fer-métal sous forme de pseudo-solution du complexe ferri-silicique (1).

— Essais sur l'aluminium : 80 mg d'aluminium-métal sous forme de pseudo-solution du complexe alumino-silicique (1).

— Essais sur le manganèse : 160 mg de manganèse métal sous forme de pseudo-solution du complexe mangano-silicique (1).

Nous signalerons que pour les séries : 1 et 2, les poids des métaux introduits sont égaux pour le fer et le manganèse, dont les poids atomiques sont très voisins (Fe = 55,84 et Mn = 54,93), et moitié moindre pour l'aluminium, dont le poids atomique (Al = 27,1) est sensiblement la moitié.

Dans tous les bocaux, on amène, tout d'abord, à un volume de 1 900 cc environ avec de l'eau distillée. Puis :

— en série 1 : on ajoute dans les essais sur Fe, Al et Mn, la quantité nécessaire d'ammoniaque pour amener à pH = 8,0 et provoquer la précipitation totale de l'hydrate de l'oxyde métallique ;

— en série 2 : on ajoute dans les essais sur Fe, Al et Mn, 2 g de chlorure de calcium sec granulé plus quelques gouttes d'ammoniaque pour amener à pH = 7,5 et favoriser la formation du floculat du complexe métallo-silicique.

Pour les 2 séries d'essais, on complète à 2 000 cc avec de l'eau distillée. On agite soigneusement à plusieurs reprises pour permettre des mises hors de solution aussi totales que possible :

par précipitations en série 1,
par floculations en série 2.

(1) La préparation de ce produit a été décrite antérieurement (DEMOLON et BASTISSE, 1944, BASTISSE, 1945-1962).

On laisse ensuite déposer le temps nécessaire pour pouvoir décanter facilement 1 000 cc des liquides surnageant les précipités en série 1 et les floculats en série 2.

On complète à nouveau exactement à 2 000 cc avec de l'eau distillée. On agite à plusieurs reprises et on laisse déposer le temps nécessaire pour décanter à nouveau 1 000 cc des liquides surnageants. On continuera ainsi de suite les opérations pour décanter autant de fois 1 000 cc qu'il sera nécessaire pour conduire l'expérience à bonne fin.

Ces lavages successifs à l'eau distillée des précipités d'hydrates d'oxydes métalliques et des floculats de complexes métallo-siliciques, ont pour but, tout d'abord, d'éliminer les éléments chimiques solubles, et ensuite de provoquer la dispersion et le maintien dans la solution des métaux étudiés : fer, aluminium et manganèse, sous forme :

d'hydrosols de leurs oxydes métalliques en série 1 ;
de pseudo-solutions de leurs complexes métallo-siliciques en série 2.

Les liquides successivement décantés ont été analysés, et nous examinons ci-après les résultats obtenus.

III. — RÉSULTATS OBTENUS

Première série — Hydrosols métalliques

Les liquides clairs, surnageant les précipités, ont été décantés après 1 jour pour les essais avec le fer et avec le manganèse et 3 jours pour l'essai avec l'aluminium. Ces temps sont nécessaires pour permettre des séparations convenables. En effet, l'hydrate d'alumine est un corps volumineux et très léger qui ne se dépose que très lentement, tout au moins au début de l'expérience.

On dose les métaux présents dans les solutions décantées, puis ces liquides sont abandonnés à eux-mêmes et ensuite dosés à nouveau pour des temps de dépôt de plus en plus prolongés, qui, en certains cas, peuvent être suffisants pour permettre le dépôt total des éléments initialement maintenus en suspensions dans les liquides ainsi décantés.

Nous présentons au tableau 1 les résultats obtenus dans les séries n° 1.

Dans le cas du fer, nous avons réalisé 2 expériences n° 1 et n° 2, ce métal nous intéressant particulièrement.

Pour l'aluminium et le manganèse, nous n'avons fait qu'une seule expérience.

Pour ces différents essais, nous avons choisi des temps de dépôts arbitraires de 2 jours et 30 jours pour Mn et Al, et 2, 10 et 30 jours pour Fe. Ce dernier ayant fait l'objet d'une étude plus poussée.

Nous avons procédé à un nombre de décantations très élevé qui, pour un essai avec le fer n° 2 atteint le chiffre de 100.

Nous présentons les résultats obtenus toutes les 5 décantations, ce qui, d'ailleurs, ne gêne pas dans l'interprétation des résultats. Nous constatons les faits généraux suivants :

1°) Les premières décantations, qui éliminent surtout les électrolytes solubles en présence, ne contiennent généralement que de très faibles quantités d'éléments métalliques.

2°) A partir d'un nombre de décantations, variable selon le métal, on voit les liquides devenir très troubles. Cette situation se prolonge un certain temps. Vers la fin de l'expérience, les liquides s'éclaircissent à nouveau.

3°) Les liquides laissés à eux-mêmes abandonnent progressivement les éléments

qu'ils retenaient en suspension, les temps nécessaires à leur dépouillement total pouvant être très longs. Ils sont maxima pour l'aluminium, moins longs pour le fer, encore plus courts pour le manganèse.

4°) Les titres maxima obtenus pour chaque métal et pour chaque temps de dépôt sont en chiffres italiques.

TABLEAU I

Quantités de métaux contenus dans les liquides décantés
Résultats présentés en mgr de métal par litre
Dosages exécutés après les temps de repos indiqués

N° d'ordre des décantations	Fer n° 1			Fer n° 2			Aluminium		Manganèse	
	2 jours	10 jours	30 jours	2 jours	10 jours	30 jours	2 jours	30 jours	2 jours	30 jours
1	0,050			0,050					0,400	0,200
5	0,050			0,050			0,150		2,000	0,300
10	0,050			0,050			1,100	0,050	*10,600*	*1,200*
15	0,090			0,080			5,200	0,150	2,500	0,400
20	0,180			0,150			18,000	0,500	2,400	0,400
25	0,500			0,400			24,000	3,200	2,000	0,400
30	0,600	0,030		0,400			26,000	5,500	2,000	0,350
35	2,200	0,250	0,030	0,400	0,030		*29,000*	*8,400*	2,000	0,300
40	5,100	2,150	0,100	0,500	0,080		*29,000*	*8,400*	2,000	0,300
45	5,700	*2,650*	*1,300*	1,250	0,180		27,000	7,400	1,950	0,280
50	*8,800*	1,900	1,000	1,650	0,350		25,000	6,500	1,900	0,250
55	5,500	1,050	0,300	2,400	0,650	0,030	18,000	5,000	1,800	0,220
60	5,300	1,000	0,100	*2,700*	1,200	0,350	16,000	4,000	1,700	0,200
65	3,200	0,400	0,050	*2,700*	1,300	0,450	13,000	3,000	1,600	0,200
70	1,500	0,100		*2,700*	*1,500*	*0,650*	10,000	2,500	1,500	0,200
75	1,300	0,100		2,300	1,300	0,550				
80	1,100	0,100		2,000	1,050	0,500				
85				1,350	0,600	0,400				
90				1,200	0,550	0,300				
95				1,100	0,500	0,250				
100				1,050	0,450	0,200				

Nous allons étudier le comportement particulier de chaque métal. Les résultats indiqués ne doivent pas être considérés comme des valeurs définitives et reproductibles à volonté, mais plutôt comme des ordres de grandeur.

Essais sur le fer.

Dans le premier cas, à la 50e décantation, nous obtenons un liquide qui, au premier dosage (après 2 jours de dépôt) indique une teneur de 8 mg 800 de fer par litre. C'est le titre maximum obtenu avec le métal. Ces teneurs s'abaissent avec le temps, mais au bout de 30 jours de dépôt, on observe encore un titre de 1,300 mg de fer par litre à la 45e décantation. Dans le deuxième cas, les titres des liquides décantés sont dans l'ensemble moins élevés. Mais les valeurs moyennes sont obtenues sur un plus grand nombre de décantations.

La quantité de fer introduite dans les 2 cas était de 4 000 mg de fer métal.

Les quantités dosées après 2 jours de dépôt sont :

— dans le premier cas pour 80 décantations : un total d'environ 206 mg, soit 5,15 p. 100 ;

— dans le deuxième cas, pour 100 décantations : un total d'environ 122 mg, soit 3,05 p. 100.

Essais sur l'aluminium.

Nous obtenons rapidement des liquides présentant des teneurs élevées et même très fortes en aluminium métal.

Les titres maxima sont atteints vers les 35e et 40e décantation. Pour les dosages après 2 jours de dépôt, on obtient des chiffres de l'ordre de grandeur de 30 mg d'aluminium par litre, ce qui correspond à environ 60 mg Al_2O_3 par litre.

Les liquides décantés sont d'une apparence très laiteuse étant très chargés en éléments présents en suspension colloïdale.

Avec le temps, ces liquides tendent à se dépouiller, quoique, au bout de 30 jours de dépôt, on trouve encore pour les 35e et 40e décantations des teneurs de 8,400 mg Al par litre, soit environ 16,800 mg Al_2O_3. La quantité d'aluminium introduite était de 2 000 mg Al, les quantités retirées pour 70 décantations et dosées (après des dépôts de 2 jours) représentent un total d'environ 1 210 mg, soit 60,50 p. 100.

Ce chiffre, très élevé, est confirmé par l'observation directe.

En effet, au cours des décantations successives, le précipité devient de moins en moins volumineux. Il semble fondre progressivement et tend à disparaître sous l'action répétée des lavages.

Essais sur le manganèse.

On obtient, à la 10e décantation, le titre maximum de 10,600 mg Mn par litre.

Ce métal a été introduit dans l'expérience sous forme de sel manganeux où Mn est bivalent. Mais sous l'action de l'air et de la lumière, des phénomènes d'oxydation interviennent avec production de Mn trivalent, de Mn tétravalent et précipitation des oxydes de Mn correspondants, d'où il résulte un dépouillement assez poussé des liquides de décantation, et le titre final de Mn restant présent en solution, peut devenir très faible assez rapidement.

La quantité de manganèse introduite était de 4 000 mg de Mn. Les quantités retirées pour 70 décantations et dosées après 2 jours de dépôt représentent un total d'environ 180 mg, soit 4,5 p. 100.

Deuxième série — Complexes métallo-siliciques

Pour le fer, nous avons préparé deux essais (1 et 2). Pour l'aluminium et le manganèse, nous n'avons fait qu'une seule expérience.

Les liquides clairs surnageant les floculats ont été décantés après 2 jours de dépôt ce qui a été suffisant pour permettre une séparation convenable. Les expériences ont été terminées après 40 décantations dans le cas du fer 1 et 2, et de 50 décantations pour l'aluminium et le manganèse.

TABLEAU 2

Quantités de métaux contenus dans les liquides décantés.

	Résultats présentés en mg de métal par litre						Rapports en poids SiO^2/Métal				
	Fer		Aluminium	Manganèse			Fer		Aluminium	Manganèse	
	nº 1	nº 2		Solutions	Dépôts	Totaux	nº 1	nº 2		Solutions	Totaux
1	0,260	0,110	0,020	0,260			210	500	3 350	210	
5	0,360	0,540	0,040	1,300			120	80	85	35	
6			0,830						40		
7			2,650						10		
10	0,500	0,770	4,200	0,910			50	35	6	28	
11			*5,500*						*5*		
12			4,900						5		
13			4,150	0,680		0,680			6	28	28
14			3,150	0,580	0,210	0,790			6	30	22
15	0,550	1,120	2,350	0,600	0,740	1,340	35	17	6	27	12
20	1,000	1,710	1,450	1,040	1,760	2,800	15	10	8	13	5
21	1,550	1,880		1,740	3,450	5,190	10	8		10	3
22	2,250	2,100		2,800	7,250	10,050	7	7		8	2
23	2,500	2,250		*3,450*	*11,750*	*15,200*	6	6		*8*	*2*
24	2,600	2,560		1,980	7,400	9,380	5	5		15	3

25	2,800	*3,500*	1,200	1,980	6,500	8,480	4	*4*	8	12	3
26	3,550	3,150		1,630	3,500	5,130	3	4		9	3
27	5,450	2,550		1,160	0,600	1,760	2	4		8	6
28	8,900	2,150		1,120		1,120	1	5		8	8
29	9,500	2,000		0,880			1	4		8	
30	10,400	1,850	0,860	0,820			< 1	4	8	7	
31	11,000	1,650					< < 1	4			
32	13,100	1,350					< < < 1	5			
33	*13,800*	1,150					< *1*	5			
34	4,700	1,000					1	5			
35	0,750	0,900	0,720	0,700			5	4	7	3	
36	0,050	0,740					45	3			
37	0,050	0,400	0,400				35	4			
40	0,030	0,030	0,470	0,700			25	17	7	< 1	
									8	< < 1	
45			0,130	0,700					7	< < < 1	
50			0,030	0,700							
				Quantités de métaux retrouvés							
Dans les décantations	103,260	48,390	62,500	48,710	47,360	96,070					
Dans les reliquats	56,000	111,125	17,210			63,500					
Totaux	159,260	159,515	79,710			159,570					
				Quantités de métaux introduits dans les essais							
	160,000	160,000	80,000			160,000					

Nous avons dosé les métaux présents dans les solutions recueillies, les résultats obtenus sont présentés au tableau 2.

Nous avons écarté les chiffres qui n'étaient pas indispensables pour ne laisser figurer que ceux qui sont utiles à la compréhension de l'expérience.

Nous pouvons faire les constatations générales suivantes :

1°) Les premières décantations qui éliminent surtout les électrolytes solubles ne contiennent que de faibles quantités d'éléments métalliques.

2°) A partir d'un nombre de décantations variables selon le métal, les liquides deviennent moins translucides et on voit apparaître le phénomène de Tyndall dont l'effet augmente jusqu'à un certain nombre de lavages, puis s'abaisse ensuite, et tend à disparaître finalement.

3°) Les liquides recueillis apparaissent comme étant doués d'une certaine stabilité et leur abandon prolongé ne donne pas de dépôt pour le fer et l'aluminium. En ce qui concerne le manganèse, il se produit des phénomènes d'oxydation que nous examinerons plus loin.

4°) Les titres maxima obtenus pour chaque métal sont en chiffres italiques.

Nous allons étudier le comportement particulier de chaque métal. Les résultats indiqués ne doivent pas être considérés comme des valeurs définitives et reproductibles, mais plutôt comme des ordres de grandeur.

Essais sur le fer.

Dans le premier cas, les liquides de décantations au début ne contiennent que de faibles quantités de fer (200 à 400 γ par litre). Mais ces teneurs augmentent progressivement et à la 33e décantation, nous obtenons le titre maximum de 13,800 mg de fer par litre. Tout aussitôt, nous assistons à une chute brutale des teneurs qui tombent finalement à 30 γ fer par litre à la 40e décantation.

Dans le deuxième cas, les phénomènes sont de même ordre, mais pour des teneurs différentes qui, en général, sont plus fortes au début et à la fin de l'expérience et plus faibles au milieu de celle-ci. En ce cas, le maximum se trouve situé à la 25e décantation (3,500 mg de fer par litre).

Par rapport à la quantité de fer initialement introduit, le fer total recueilli par les décantations, représente 64,54 p. 100 pour le premier cas et 30,24 pour le deuxième. Les dépôts retiennent donc 35,46 p. 100 pour le premier et 69,45 p. 100 pour le deuxième cas.

Les rapports SiO_2/Fe sont dans les deux cas très élevés au début, puis ils tendent à baisser pour devenir très faibles, et même atteindre leurs minima au moment où les quantités de fer présent en solution atteignent leurs maxima.

Le bilan de SiO_2 (que nous n'indiquons pas) montre que la silice entraînée par les liquides de décantation atteint environ 97 p. 100 de la quantité introduite. L'analyse du résidu montre que SiO_2 fixé au reliquat des oxydes de fer, représente sensiblement la différence, à erreur d'expérience près, soit 3 p. 100 c'est-à-dire peu de chose.

Essais sur l'aluminium.

Les teneurs en Al présent en solution s'élèvent très rapidement et à la deuxième décantation, nous obtenons le titre maximum de 5,500 mg d'aluminium par litre (soit sensiblement le double en Al_2O_3), ce qui est loin d'être négligeable. Puis les titres s'abaissent lentement et finissent par devenir très faibles à la 50e décantation.

La quantité d'aluminium retrouvé en solution représente 78,12 p. 100 de la quantité introduite. Le dépôt représente 21,51 p. 100, soit sensiblement la différence.

Nous avons ici des rapports SiO_2/Al qui, au début, sont très élevés, mais qui s'abaissent ensuite et atteignent leurs minima pour les teneurs maxima d'Al présent en solution.

La quantité totale de SiO_2 ainsi passée en solution, représente 90,55 p. 100 de la SiO_2 introduite. Le reste se trouve retenu dans le reliquat d'Al_2O_3 non entraîné par les liquides de décantations.

Essais sur le manganèse.

Avec Mn, les choses se passent d'une façon particulière. Les quantités de Mn présent en solution augmentent tout d'abord pour atteindre 1,300 mg Mn à la 5e décantation, puis redescendent jusque vers la 11e ou 12e décantation et s'élèvent à nouveau pour atteindre à la 23e décantation, le maximum de 15,200 mg Mn par litre, et s'abaissent ensuite pour se maintenir à 1,700 mg par litre, chiffre que l'on retrouve encore à la 50e décantation. Le Mn passé en solution représente au total 60,04 p. 100 du Mn introduit.

Le Mn retrouvé dans le reliquat représente sensiblement la différence : 39,69 p. 100.

Le Mn qui, initialement était bivalent, a tendance à s'oxyder à la lumière en présence d'air ; il donne naissance à toute la gamme des oxydes de manganèse, y compris MnO_2, ce qui provoque une cassure des liquides obtenus avec dépôt de quantités importantes d'oxydes de Mn et à la 23e décantation (celle qui correspond au maximum de 15,200 mg de Mn) nous obtenons un dépôt représentant 11,750 mg de Mn et un liquide qui ne contient plus que 3,450 mg de Mn en solution, mais cette fois d'une façon qui semble stable et définitive dans les limites de notre expérience qui a porté sur plusieurs mois.

Les liquides de la 14e à la 27e décantation ont tous un comportement analogue.

Les rapports en poids SiO_2/Mn sont différents selon que l'on tient compte du Mn total ou seulement du Mn resté présent dans les solutions après cassure. Néanmoins, ici aussi, on observe que les rapports minima correspondent aux teneurs maxima de Mn passé ou même restant en solution.

Les quantités de SiO_2 passées en solution représentent au total 97 p. 100 de la SiO_2 introduite. La différence se retrouve avec le Mn dans le reliquat.

CONCLUSIONS

Dans ces études, nous nous sommes placés dans des conditions très différentes de celles que l'on trouve dans le milieu naturel.

Cependant, nous voyons apparaître des résultats qui, même s'ils sont théoriques, nous laissent néanmoins apercevoir des processus dont la nature et l'intensité nous avaient échappé jusqu'à présent.

Examinons tout particulièrement le cas du fer qui a fait l'objet d'un très grand nombre d'études et qui nous semble être le mieux connu.

Voyons tout d'abord l'hydrosol ferrique. Celui-ci est très sensible à l'action précipitante des sels de calcium, y compris le carbonate. De plus, il est l'objet d'une fixation énergique par les colloïdes argileux et humiques du sol de signe électro-négatif, de sorte que sa circulation dans les sols à l'état d'hydrosol ferrique électro-positif, nous paraît peu probable.

Par contre, la migration du fer se comprend mieux à partir du moment où cet élément se trouve sous d'autres formes dont nos études précédentes nous ont montré l'existence comme, par exemple, ses associations avec des corps protecteurs susceptibles de le complexer — tels que P_2O_5, SiO_2 et les acides humiques.

L'existence des complexes ou associations du fer et de la silice, a déjà été mise expérimentalement en évidence dans les sols par le fait que, dans le dosage du Fe_2O_3 libéré par la méthode oxalique à froid, on observe toujours que le fer est accompagné d'une quantité de SiO_2 variable qui est souvent assez importante (BARBIER G., 1938).

Dans nos recherches antérieures, nous avions bien signalé la solubilité dans ce réactif du complexe ferri-silicique et également celles des autres complexes du fer avec le P_2O_5 et les acides humiques.

Ces différents produits complexes prennent naissance au sein des micelles colloïdales et des gels colloïdaux qui se forment à la surface des éléments minéraux ou organiques des sols, tels que l'argile colloïdale, les matières organiques et les ensembles colloïdaux des complexes argilo-humiques.

Une fois formés, ces produits sont suceptibles de passer dans le milieu extérieur et de migrer de plusieurs façons :

— Premièrement, on peut envisager la possibilité d'une migration par des effets de capillarité (de micelle à micelle, ou de proche en proche) même si celle-ci ne peut se réaliser que très lentement et sur des distances qui, en chaque cas, ne peuvent être que très faibles. Mais ces opérations, en se répétant dans la suite des temps, peuvent à la longue atteindre une certaine importance, et les éléments ainsi déplacés arrivent à parcourir une certaine distance avant de déborder dans le milieu extérieur pour venir au contact des solutions du sol où, tôt ou tard, ils seront mis hors de solution par précipitation ou floculation, selon leur nature et leur composition chimique.

— Deuxièmement, ces produits complexes, tout au moins lorsqu'ils ont des rapports Protecteurs/Métal suffisamment élevés, peuvent diffuser dans les liquides extérieurs et être entraînés par les eaux de pluie à une distance d'autant plus grande de leur point de formation que la solution du sol sera moins riche en éléments calciques. La résistance des produits complexes aux actions floculantes, est d'autant plus grande que le rapport Protecteur/Métal est plus élevé, et même en ce cas, il suffit souvent de bien peu de chose pour que ces produits complexes soient mis hors de solution et laissent déposer les oxydes métalliques qu'ils retiennent sur les autres éléments du sol. Ils peuvent alors se trouver remis en contact avec de nouvelles micelles colloïdales et subir de nouvelles modifications susceptibles, soit de permettre leur remise en dispersion, et leur entraînement au loin, soit leur fixation sur place pour un temps plus ou moins long sous forme de concrétions ferrugineuses. Dans ce cas, à côté de l'élément fer, peuvent également se trouver d'autres métaux ou métalloïdes, susceptibles de former avec eux des associations diverses sur lesquelles nous serons amenés à revenir.

— Troisièmement, à ces processus physico-chimiques de migration du fer, peut s'ajouter un entraînement mécanique d'éléments en suspension qui, dans les

sols à structure grossière, contribue pour une large part à l'accumulation du fer et des colloïdes dans les couches profondes du sol. Ceci, d'ailleurs, peut se produire dans les autres sols, grâce aux fissures, galeries de vers, trajets de racines, etc.

Reçu pour publication en février 1964.

SUMMARY

THE ROLE OF VARIOUS MINERAL OR ORGANIC ANIONS
AS CARRIERS IN GEOCHEMICAL AND PHYSIOLOGICAL PROCESSES

Precipitates of metallic hydroxides and flocculates of silicic complexes with ferric iron, aluminium and manganese were washed with distilled water by successive operations of suspension and decantation.

Prolonging these operations results in liquids which often contain increased amounts of these different metallic elements. The latter will occur in the solutions in the form of hydrosols for the precipitates and as pseudo-solutions for the flocculates.

ZUSAMMENFASSUNG

VEKTORROLLE DER VERSCHIEDENEN MINERALISCHEN ODER ORGANISCHEN
ANIONEN IN DEN GEOCHEMISCHEN UND PHYSIOLOGISCHEN ERSCHEINUNGEN

Der Niederschlag metallischer Hydroxyden und die Flockulate der metallkieselsauren Eisen-Aluminium-und Mangankomplexe wurden durch dest. Wasser mittels Aufschlemmung und wiederholter Dekantierung gewaschen.

Werden die Versuche verlängert, so erhalt man Flüssigkeiten mit manchmal sehr hohem Gehalt an obigen Metallelementen. Diesselben sind dann in den Lösungen in Form von Hydrosol für die Niederschläge, von Pseudo-Lösungen für die Flockulate enthalten.

РЕЗЮМЕ

Векторная роль различных минеральных или органических анионов в геохимических и физиологических явлениях.

Е. М. БАСТИСС — Версаль.

Осадки гидратов окисей металлов и рыхловидные осаждения металлокремнистых комплексов железа, аллюминия и марганца, промывались дистиллированной водой при помощи попеременных приведений в состояние суспензии и отстаиваний.

При продлении этих операций получаются жидкости содержащие иногда довольно крупные количества указанных металлических элементов, перешедших таким образом в растворы в виде гидрозолей из осадков обычных, и в виде псевдо-растворов из осаждений рыхловидных.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BARBIER G., 1938. Contributions et modalités de la fixation de l'hydrate ferrique colloïdal par l'argile des sols. *Ann. agron.*, 34-43.

BASTISSE E. M., 1945-1962. Rôle vecteur de divers anions minéraux ou organiques dans les phénomènes géochimiques et physiologiques. *Ann. agron.*, 1er mémoire, 1945, 30-57, 2e mémoire, 1945, 434-446, 3e mémoire, 1946, 73-77, 4e mémoire, 1960, 441-467, 5e mémoire, 1962, 379-389.

BASTISSE E. M., 1947. Contribution à la détermination du type minéralogique des argiles, des sédiments, sols naturels en place et terres de culture. *Ann. agron.*, 398-454.

BASTISSE E. M., 1949. Essais sur le rôle des complexes colloïdaux métalliques électro-négatifs en Pédologie et en Physiologie Végétale. *Thèse de Doctorat d'Ingénieur*, présentée le 29 avril 1949 à la *Faculté des Sciences de Paris*.

BASTISSE E. M., 1949. Nouvelles preuves de l'état complexe du fer dans les eaux de drainage. *C. R. Acad. Sc.*, **229**, 521-522.

CHARLOT G., GAUGUIN R., 1952. *Dosages colorimétriques, Principes et Méthodes*, Masson, Éditeur, Paris.

DEMOLON A., BASTISSE E. M., 1942. Sur la présence de complexes pseudo-solubles dans les eaux de drainage. *C. R. Acad. Sc.*, **217**, 188-190.

DEMOLON A., BASTISSE E. M., 1942. Rôle de la silice dans la nutrition ferrique des végétaux. *C. R. Acad. Sc.*, **219**, 293-295.

DEMOLON A., BASTISSE E. M., 1944. Rôle vecteur de la silice dans les phénomènes géochimiques et physiologiques. *Ann. agron.*, 265-297.

Ann. agron., 1964, **15** (3), 243-333.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ALTÉRATION GÉOCHIMIQUE DES ROCHES CRISTALLINES (1)

DEUXIÈME PARTIE

G. PEDRO

Laboratoire des Sols,
Centre national de Recherches agronomiques, Versailles (Seine-et-Oise)

PLAN

V. — Variations des conditions physicochimiques : altération en présence de CO_2.

VI. — Variations des conditions physicochimiques : altération en présence d'agents acides autres que CO_2.

VII. — Variations des conditions hydrodynamiques et thermiques.

(1) Deuxième partie d'une thèse de doctorat ès sciences naturelles soutenue à Paris le 15 avril 1964. La première partie a été publiée dans les *Annales agronomiques* 1964, **15** (2), la troisième sera publiée dans le n° 4.

IIe PARTIE

LES PHÉNOMÈNES D'ALTÉRATION EXPÉRIMENTALE EN PRÉSENCE DE CONDITIONS VARIÉES

« ... On peut aussi en variant les moyens que l'on met en œuvre, chercher à définir nettement les conditions compatibles avec chaque phénomène de manière à les circonscrire dans des limites de plus en plus resserrées et à rétrécir ainsi le champ des hypothèses. »

A. DAUBRÉE.

Études synthétiques de Géologie expérimentale, 1879.

CHAPITRE V

VARIATION DES CONDITIONS PHYSICOCHIMIQUES : ALTÉRATION EN PRÉSENCE DE CO_2

I. — CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES ESSAIS

1. Introduction

Au cours de la série d'expériences consacrées à l'étude de l'altération des roches en présence de conditions physicochimiques variées, il était logique de s'intéresser en premier lieu au rôle spécifique joué éventuellement par le gaz carbonique.

C'est en effet un constituant normal de l'atmosphère dont la teneur habituelle, qui résulte d'un équilibre dynamique, est de l'ordre de 3.10^{-4}. C'est aussi un élément ordinaire des eaux naturelles où sa concentration peut d'ailleurs être assez variable : 2 à 5 mg/l au minimum pour les eaux superficielles ; 90 à 180 mg/l en moyenne pour les eaux souterraines [H. SCHOELLER (1956)]. Enfin, c'est un corps extrêmement répandu dans les régions volcaniques où il apparaît quelquefois à de très fortes concentrations sous forme d'émanations fumerolliennes (Mofette) (1) ou de sources hypogènes (2). Le gaz carbonique est donc à notre époque un élément *constant* de la Biosphère. Il est difficile de savoir si dans le passé, il en a toujours été ainsi ; signalons toutefois que d'après certaines théories, la teneur de l'atmosphère en CO_2 au cours des premières périodes géologiques aurait pu être nettement plus élevée qu'elle ne l'est actuellement.

Il était normal aussi que l'on étudie systématiquement l'action de CO_2 sur les roches car son rôle dans les phénomènes d'altération à la surface du Globe a fait depuis longtemps l'objet de nombreuses discussions : il existe une tendance en effet qui assigne au gaz carbonique un rôle majeur dans la décomposition générale des minéraux [J. FOURNET (1833) — H. EBELMEN (1845-1847) — G. BISHOF (1847)...]

(1) Gaz volcaniques d'après F. W. CLARKE (1924).

	Nea Kameni (Santorin)	Palici (Sicile)
CO_2	95,37	94,70
O_2	0,49	1,10
N_2	4,14	3,52
CH_4	—	0,68
	100,00	100,00

(2) Sources carbogazeuses, telles que celle de Saint-Galmier (Forez) : 3,3 g CO_2/litre.

alors qu'à l'opposé, une autre lui conteste toute action efficace ou se borne à lui attribuer un rôle très secondaire [A. S. CUSMANN (1906), E. RAMANN (1921), P. URBAIN (1934)] faisant de « l'hydrolyse » (*) le mécanisme fondamental de l'altération chimique des roches. La controverse ne s'est d'ailleurs pas toujours placée sur un plan général. Dans certains cas, elle a eu lieu à propos de phénomènes bien définis tels que la Kaolinisation, la Latéritisation et la Bauxitisation :

— Ainsi, G. GAGEL et H. STREMME (1909), W. LINDGREN (1915-1938), A. F. BUDDINGTON (1923), A. ZWETSCH (1950)... entre autres, en ont fait l'agent principal de la décomposition des roches avec formation de Kaolinite.

— O. VEATCH (1909), J. M. CAMPBELL (1917), E. C. MOHR (1944), J. VAN SCHUYLENBORGH (1958) (1961)... lui attribuent un rôle essentiel dans la Latéritisation des régions tropicales.

— Enfin certains auteurs, dont G. SABOT (1952), H. R. HOSE (1960) et surtout V. T. ALLEN (1935-1960), le considèrent comme l'agent spécifique de la genèse des Bauxites (*).

Il est donc naturel, dans ces conditions, que le problème ait été depuis longtemps abordé par voie expérimentale. De nombreux essais ont ainsi été réalisés : A. DAUBRÉE (1857), H. FITTBOGEN (1873), R. MÜLLER (1877), F. SESTINI (1900), J. DUMONT (1909), G. DAIKUHARA (1914), O. TAMM (1929), D. CHATONIER (1957). Ils ont tous été effectués suivant le même protocole expérimental : contact des minéraux ou des roches, pendant un temps donné et en présence de températures peu élevées avec un volume *limité* d'eau pure et « d'eau carbonique » ; dosage dans chaque cas des éléments passés en solution et enfin, comparaison des déterminations. Les résultats obtenus ont toujours montré que la mise en solution était plus intense en présence de CO_2, mais ils n'ont *jamais* fait apparaître de néogenèses minéralogiques au sein du matériel en voie d'altération. Ce n'est qu'en conditions « hydrothermales », [$\theta = 200°C$ — P totale = 25,7 atm. ; $P_{CO_2} = 9,7$ atm. — M. LAGACHE et *al.* (1961)] que tout récemment, grâce à la diffraction électronique, J. WYART et *al.* (1963) ont pu montrer l'individualisation de la Boehmite au cours de la décomposition d'un feldspath de type albite.

Il convient donc maintenant de reprendre l'étude systématique de ce problème en opérant dans des conditions voisines de celles du milieu naturel (pression atmosphérique — températures peu élevées) et en provoquant l'altération des roches disposées dans un Soxhlet grâce à un lessivage *continu* par des eaux chargées de CO_2.

2. Conditions des essais

Les caractères généraux du modèle expérimental ayant été étudiés en détail au cours du chapitre premier, seules les conditions particulières à ce type d'essai seront examinées maintenant.

a) Caractéristiques pétrographiques

Deux catégories de roches seulement ont été soumises à l'action de CO_2 : ce sont les types extrêmes de la gamme pétrographique endogène, à savoir le Granite et le

Basalte. Le remplissage à été réalisé sur toute la hauteur de l'extracteur [1], comme dans le cas précédent, mais les dimensions des fragments adoptées ici ont été nettement plus faibles. En effet, nous étions partis antérieurement de morceaux d'assez grande taille afin de montrer que l'altération pouvait se développer au laboratoire à partir de roches *massives*. Mais la surface totale en contact avec l'eau était de ce fait assez réduite ; aussi a-t-il fallu attendre un temps relativement long pour obtenir quelques résultats.

Nous avons pensé alors que dans les essais ultérieurs, il était peut-être préférable de disposer d'une surface externe plus importante de façon à réduire la durée totale des expériences. C'est pourquoi les fragments de roches soumis à l'altération dans les extracteurs ont été de dimensions nettement plus petites : après avoir tapissé le fond de l'appareil avec des morceaux de 10 mm de diamètre environ (50 grammes au total), on a rempli le reste du manchon par des fragments dont la taille était comprise entre 2 et 4 mm.

Le poids total de roche utilisé dans les essais a été ainsi de 310 g dans le cas du Granite et de 425 g pour le Basalte.

b) Caractéristiques thermohydriques

Elles ont été sensiblement analogues à celles de l'archétype expérimental (cf. p. 107).

La température (65-70°C) et l'état hygrométrique (234 mm de mercure) sont même identiques.

Quant à la pluviosité, elle est plus élevée : 5 litres par jour, soit 2 550 mm, ce qui correspond à une intensité horaire de 105 mm [cf. à titre de comparaison le tableau 6 p. 110]. Mais, le régime est similaire, c'est-à-dire caractérisé essentiellement par la continuité et la permanence des précipitations.

Ainsi, dans cette expérience, les « conditions climatiques » sont encore essentiellement de type « hypertropical ».

c) Caractéristiques physicochimiques

Ces caractéristiques sont nettement différentes de celles des essais en présence d'eau et à l'air libre.

Le dispositif expérimental est exactement le même, mais nous avions adapté une tubulure à la sortie du réfrigérant condenseur (cf. fig. 3, p. 96) de façon à assurer une circulation *permanente* d'un courant de CO_2.

Dans ces conditions, l'atmosphère du Soxhlet ne contient que du gaz carbonique et de la vapeur d'eau [$P_{H_2O} = 0{,}7$ atm. — $P_{CO_2} = 0{,}3$ atm.] ; elle est donc fortement carbonique mais complètement *désoxygénée*.

L'eau qui se condense en présence d'une telle atmosphère se sature instantanément en CO_2. Nous obtenons ainsi pour la température de 70°C, une solution de lessivage contenant environ 400 mg par litre d'anhydride carbonique (mode de calcul —

[1] Les dimensions des Soxhlets utilisés sont :
Diamètre du manchon : 50 mm.
Hauteur totale du manchon : 180 mm.
Hauteur du niveau du siphon : 120 mm.

Annexe II), soit *grosso modo* M/100 (1). Son pH, mesuré à différentes reprises, oscille généralement entre 4,0 et 4,2.

Le tableau 56 récapitule les caractéristiques de l'eau d'altération en Soxhlet-CO_2 ainsi qu'un certain nombre de données naturelles et expérimentales.

TABLEAU 56

Gaz dissous (mg/l)	Azote	Oxygène	CO_2
Eau atmosphérique à 20°C	15,25 mg/l	9,15 mg/l	0,57 mg/l
Eaux du sol et eaux souterraines	variable	variable	2 à 180 mg/l (1)
Eaux d'altération dans le Soxhlet-archétype (70°C)	5,80 mg/l	3,80 mg/l	0,15 mg/l
Eau d'altération dans le Soxhlet-CO_2 (70°C)	—	—	environ 400 mg/l

(1) D'après H. SCHOELLER, 1956.

En conclusion, l'altération des roches à été provoquée par l'intermédiaire d'une solution aqueuse d'acide carbonique à pH = 4 environ et en présence d'une atmosphère désaérée et riche en CO_2. On a donc affaire dans cet essai à un lessivage de type **acide** réalisé en milieu *inerte* du point de vue des phénomènes d'oxydoréduction.

3. Développement général de l'altération

Dès le début des essais, l'eau chargée de CO_2 provoque une altération notable des fragments de roches comme l'atteste la valeur du pH des eaux d'extraction mesuré lors des siphonages (tabl. 57). La mise en solution d'un certain nombre d'éléments,

TABLEAU 57

Roche	Eau de condensation	Eau d'extraction	Lessivats d'accumulation
Basalte	4,0	4,8-5,5	9 5
Granite	4,0	4,4-4,9	8,5

(1) Sources de Chaudes-Aigues (Cantal) : 620 mg/l CO_2/litre, θ = 80°C — Sources de Vichy (Allier) : 850 mg/l, θ = 45°C. [E. JACQUOT et E. WILM (1894)].

qui se réalise sous forme de bicarbonates, est donc rapide. De ce fait, le ballon récepteur devient très vite alcalin et légèrement opalescent.

Mais la suspension, au lieu d'être « laiteuse » comme dans les essais à l'eau pure, prend *dès les premiers litres* un aspect verdâtre très caractéristique. Cette couleur est due à la présence d'une multitude de petites particules vertes de néoformation qui, après agglomération, finissent par se déposer dans le fond du ballon. Ce phénomène s'est manifesté pendant toute la durée des essais. Mais, pour maintenir l'allure régulière de l'ébullition, on a été obligé, comme dans le cas précédent, de transvaser périodiquement (en général tous les 100 litres de lessivage) les lessivats concentrés, afin de remettre de l'eau pure dans les ballons inférieurs.

***

L'examen de l'évolution macroscopique des roches disposées dans le manchon, effectué systématiquement tout au long des essais, a été beaucoup moins fructueux

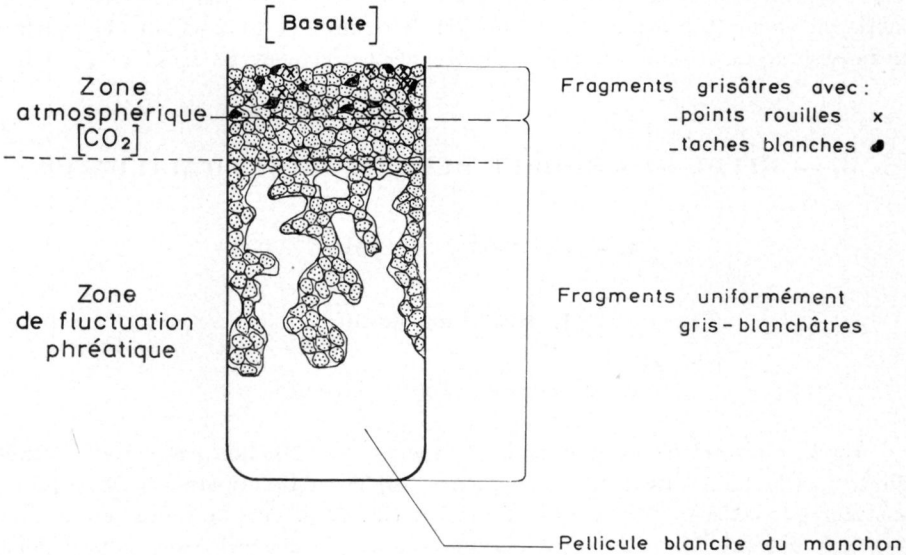


FIG. 24

que dans l'expérience précédente, l'altération ne se traduisant pas ici *visuellement*, par des transformations aussi caractéristiques.

a) *Basalte* (fig. 24). *Dans la zone atmosphérique*, les fragments ont progressivement perdu leur teinte noire initiale et sont devenus gris-*pâle* extérieurement. Mais en outre, au bout d'un certain temps difficile à préciser, deux faits nettement apparents ont pu être notés :

1° — développement de quelques *points* rouille, disséminés çà et là dans la partie supérieure du Soxhlet.

2° — individualisation, en certains endroits de cette même zone, de *taches blanches* superficielles.

A première vue, les deux phénomènes semblent d'ailleurs distincts puisque les petits dépôts blancs peuvent exister, soit sur des fragments entièrement grisâtres, soit sur des fragments présentant quelques points de ferruginisation.

Dans la zone de fluctuation phréatique, en même temps que les morceaux de Basalte devenaient progressivement *gris-blanchâtre,* une *pellicule blanche* s'est déposée régulièrement sur la paroi du manchon comme dans le cas de l'archétype expérimental.

b) *Granite :* En général, les fragments ont gardé leur aspect gris habituel : les feldspaths sont devenus ternes en surface, mais les lamelles de biotite ont conservé leur teinte noire. Dans la zone atmosphérique cependant, on a pu remarquer quelques points rouille développés à l'emplacement de certaines paillettes micacées.

Enfin, et contrairement à l'essai sur Basalte, la présence d'une pellicule blanche déposée contre la paroi du manchon phréatique n'a *jamais* été constatée.

Malgré les faibles modifications macroscopiques présentées par le matériel, les essais ont néanmoins été poursuivis le plus longtemps possible. Le circuit a ainsi fonctionné en continu pendant 13 mois pour le Granite et 18 mois pour le Basalte, ce qui représente un volume total de lessivage respectivement de 2 000 et 2 750 litres.

II. — ÉTUDE GÉOCHIMIQUE DES PHÉNOMÈNES D'ALTÉRATION

A. — LES FAITS EXPÉRIMENTAUX

1. Essai sur Basalte

a) Altération en zone atmosphérique

Après avoir retiré les fragments de roches du manchon extracteur, l'étude a débuté par l'examen des « taches blanches » de la partie supérieure. On a pu ainsi constater que celles-ci représentaient toujours un *dépôt* plus ou moins épais situé à la surface externe des roches. On a alors récupéré le produit blanc superficiel par grattage des différents fragments caractérisés par cette formation et procédé sur l'ensemble à un certain nombre de déterminations.

L'acide chlorhydrique, tout d'abord essayé à froid, n'a provoqué aucun dégagement gazeux. Mais dès que l'on a chauffé légèrement, une petite effervescence est apparue dans le tube à essai. Dans ces conditions, il était difficile de l'attribuer à l'attaque d'un carbonate de calcium classique.

Le diagramme de rayons X confirme cette remarque. En effet, il met en évidence à côté d'un halo diffus vers 3,60 Å, un certain nombre de raies définies à 2,96 Å (m) — 2,78 Å (f) — 2,45 Å(f) — 1,87 Å (f), qui ne correspondent pas aux réflexions habituelles de la calcite, mais qui semblent caractériser des *mixtes magnésiens* de type $[Ca_{1-x}Mg_x[CO_3$ avec $0 < x < 1$ [B. Kübler (1958) ; G. Baron (1960)]. La loi de Vegard relative aux solutions solides permet d'expliquer le remplacement des diverses réflexions au fur et à mesure des substitutions, et notamment celui de la raie [112] (104 en

Système hexagonal), qui se trouve à 3,03 Å dans le cas de la calcite vraie. De cette façon, on a pu évaluer, à partir des diagrammes de J. R. GOLDSMITH et D. L. GRAF (1958), la proportion molaire de $MgCO_3$ répartie dans le réseau de la calcite. Elle représente ici 20 mole p. 100 de $MgCO_3$.

Enfin, l'analyse chimique effectuée sur le produit blanc desséché à l'étuve à 150°C a permis de déterminer la composition chimique globale du précipité et de calculer directement la formule structurale du carbonate (tabl. 58). En utilisant ce procédé, on arrive à la composition : $[Ca_{0,81}\ Mg_{0,19}]\ CO_3$, qui correspond parfaitement à la détermination cristallographique. En outre l'analyse met en évidence une importante quantité de *silice hydratée*. Celle-ci, à qui on peut attribuer le halo du spectre X à 3,60 Å, est donc amorphe.

TABLEAU 58

Éléments	Proportions (%)	Nombre de millimolécules	Total (%)	Formules
H_2O	4,5	250	74,9	0,21 H_2O,SiO_2
SiO_2	70,4	1 173		
CaO	11,6	208		
MgO	2,0	50	25,1	$[Ca_{0,81}Mg_{0,19}]CO_3$
CO_2.....	11,5	261		

En conclusion, le revêtement blanc que l'on trouve disséminé à la surface de quelques fragments de la zone supérieure est essentiellement constitué par l'association de CALCITE MAGNÉSIENNE du type $[81CaCO_3, 19MgCO_3]$ et de SILICE AMORPHE hydratée, qui représentent respectivement 25,1 p. 100 et 74,9 p. 100 de l'ensemble.

***

Un certain nombre de fragments pris au hasard dans la zone atmosphérique ont ensuite été brisés afin d'examiner la progression interne de l'altération. On a pu ainsi mettre en évidence un cortex superficiel de teinte grisâtre ou légèrement rouille suivant les cas, relativement poreux et même assez fragile sans toutefois qu'il tombe en poussière au contact des doigts. On constate en outre que le passage de l'enveloppe altérée au Basalte sous-jacent, qui est aussi noir et compact que la roche saine initiale, est toujours très brutal. Il n'a malheureusement jamais été possible, étant donné le petit diamètre des grains, de séparer une partie de cette zone corticale pour mesurer sa densité apparente et établir, comme cela a été réalisé dans le cas du lessivage à l'eau pure, le bilan géochimique global. On a pu seulement récupérer par grattage le cortex en poudre (10 p. 100 environ de fragments originaux) et procéder aux investigations chimiques et minéralogiques ordinaires.

On remarque ainsi que le choix dans cet essai d'une petite dimension pour les fragments de Basalte soumis à l'altération provoque bien une évolution plus rapide des roches mais ne permet pas une étude géochimique aussi précise que celle indiquée

au cours des recherches antérieures (Ire Partie). Les expériences à partir de gros fragments sont donc à préférer car elles apportent des données beaucoup plus complètes sur les phénomènes artificiels.

***

La caractérisation des minéraux de néoformation, qui ont pu apparaître au sein de la zone corticale, a été réalisée en utilisant les méthodes classiques. On a mis ainsi en évidence :

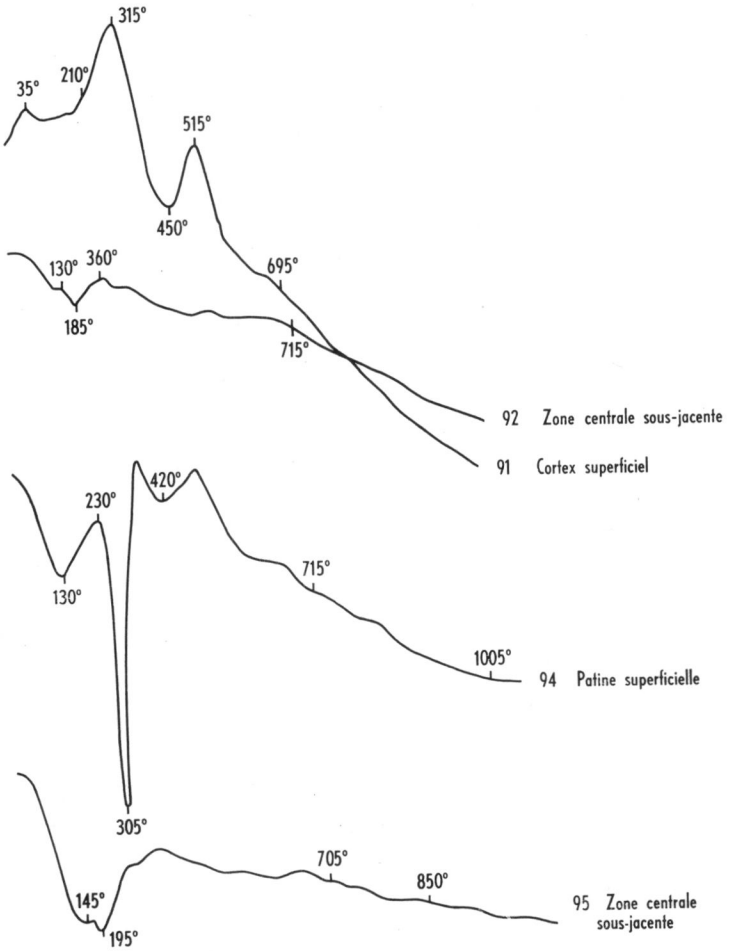


FIG. 25

— de la **Boehmite** AlO.OH, bien individualisée par les réflexions X à 6,11 Å (m) — 2,35 Å (m) — 1,85 Å (f) et 1,45 Å (f) et par le net crochet endothermique à 450°C (fig. 25 : courbe 91);

— des gels ferriques amorphes de type **Stilpnosidérite** Fe_2O_3, nH_2O, caractérisés par le pic exothermique qui apparaît à 320°C.

Mais, par contre, aucun indice n'a permis de constater la présence de calcites magnésiennes au sein du cortex d'altération. La formation de ces carbonates semble ainsi correspondre à un phénomène de dépôt superficiel extrêmement *localisé*.

L'analyse chimique, effectuée en même temps sur l'enveloppe externe et la zone centrale, indique nettement la progression de l'altération (tabl. 59).

TABLEAU 59

Éléments	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total
Cortex d'altération	33,3	24,0	20,2	6,1	5,4	8,3	1,5	1,2	100,0
Zone centrale	44,2	12,4	16,0	4,1	8,1	11,8	2,8	1,3	100,0

Paramètres moléculaires	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{R_2O_3}$
Cortex	2,3	1,5
Zone centrale	6,1	3,3

Les résultats pondéraux consignés dans le tableau 59 traduisent donc une élimination notable de la silice et des alcalinoterreux et une accumulation importante d'alumine, qui correspond d'ailleurs à l'apparition de Boehmite au sein du cortex d'altération.

b) Évolution dans la zone de fluctuation

On a procédé tout d'abord à l'étude aux rayons X de la *pellicule blanche* déposée sur le verre du manchon. Le spectre obtenu (fig. 26) présente de nombreuses réflexions : 4,79 Å (F), 4,33 Å (F), 3,30 Å (m), 2,45 Å (m), 2,37 Å (m), 2,03 Å (m), 1,98 Å (m), 1,79 Å (m), 1,45 Å (m). Cet ensemble de raies traduit donc la présence de **Gibbsite** *pure* et bien cristallisée.

* * *

On a récupéré ensuite par grattage superficiel le cortex d'altération des fragments grisâtres de la zone phréatique. L'étude minéralogique effectuée sur la poudre a mis alors nettement en évidence de la **Gibbsite** caractérisée par les raies à 4,79 Å (m), 4,33 Å (m), 2,45 Å (m) et par un pic endothermique aigu à 305°C (fig. 25 : courbe 94).

La courbe d'analyse thermique différentielle montre en outre un faible crochet endothermique vers 420°-440°C qui pourrait être attribué à l'existence d'une petite quantité de Boehmite.

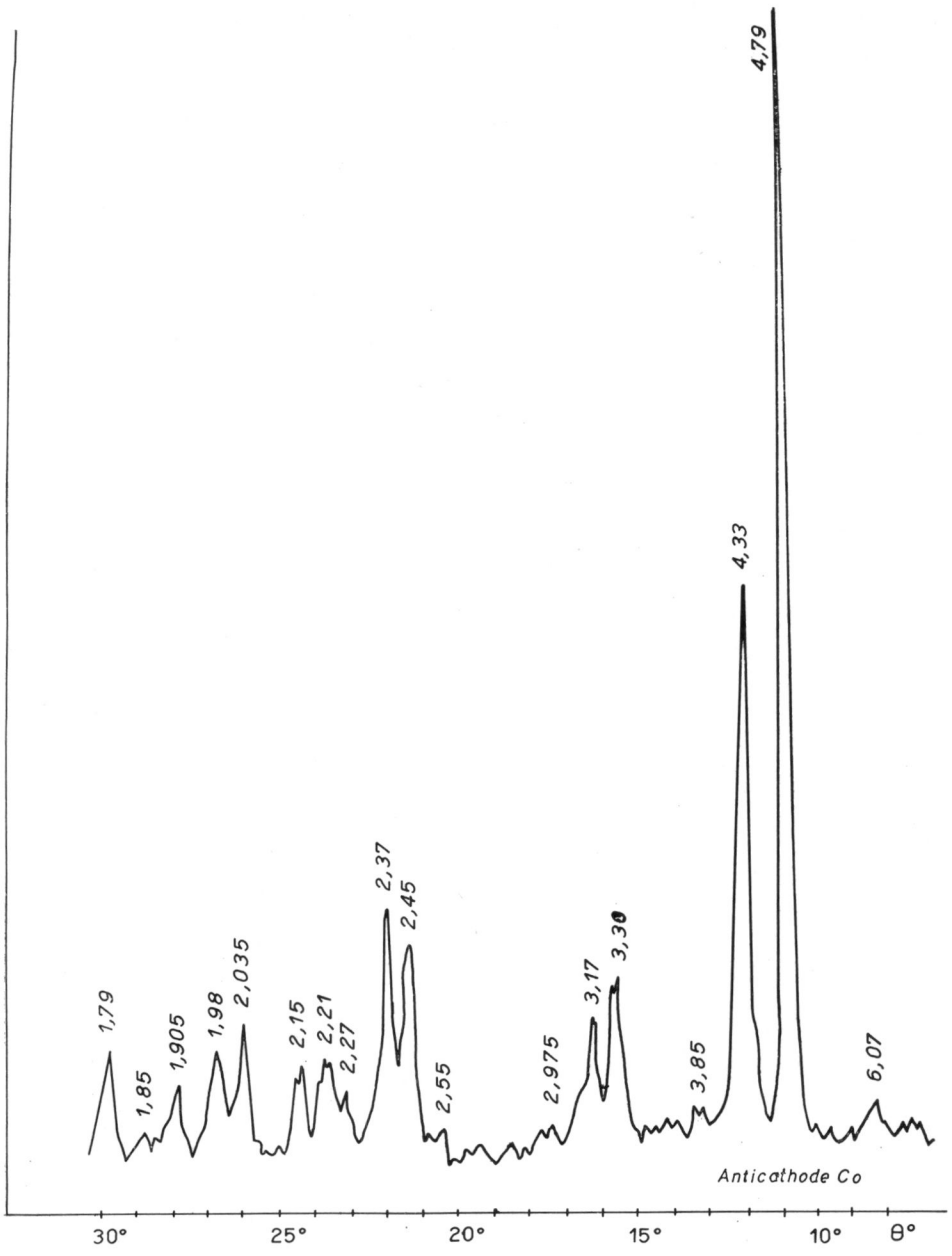


FIG. 26

Les déterminations chimiques confirment l'accumulation d'alumine, qui paraît même encore plus importante que dans la zone atmosphérique (tabl. 60). Elles traduisent aussi un lessivage relativement important de la silice et des alcalinoterreux.

TABLEAU 60

Éléments	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total
Cortex d'altération	35,2	26,3	17,5	5,3	5,4	7,5	1,4	1,2	100,0
Zone centrale	43,9	11,8	16,1	4,5	8,3	11,1	2,7	1,6	100,0

Paramètres molèculaires	SiO_2/Al_2O_3	SiO_2/R_2O_3
Cortex	2,3	1,6
Zone centrale	6,3	3,5

c) Étude des lessivats d'altération

Le lessivat global résultant de l'altération expérimentale du Basalte en présence de CO_2 a été récupéré périodiquement dans le ballon récepteur des appareils. On a ainsi déterminé régulièrement l'intensité de l'élimination en pesant les résidus *calcinés* (de façon à ne tenir compte ni de l'eau d'hydratation, ni du CO_2 fixé). On a

TABLEAU 61

Poids de roche au départ (g)	Intensité de l'élimination (mg/l)	Intensité de l'élimination p. 100 de roche (mg/l)
425	12,8	3,0
Volume total du lessivage (litres)	**Poids total lessivé (g)**	**Taux de lessivage p. 100 de roche**
2 750	35,3	8,3

constaté alors que celle-ci était constante (12,8 mg/l) tout au long de l'expérience. A partir de là on a pu évaluer, comme dans les essais à l'eau (cf. p. 136), d'abord la quantité totale lessivée durant l'expérience, puis le taux de lessivage réel (tabl. 61). Ce dernier qui représente 8,3 p. 100 traduit donc une altération très intense des fragments de Basalte disposés dans l'extracteur.

La composition centésimale du lessivat total moyen, déterminée par analyse chimique, a permis d'évaluer la répartition pondérale par litre de lessivage (tabl. 62) et en même temps le degré de l'élimination *pour chaque élément* rapporté à 100 de roche initiale. (tabl. 63).

TABLEAU 62

Éléments	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total
Lessivat moyen (%)	62,6	2,5	2,8	4,0	8,3	13,0	4,1	2,7	100,0
Composition du litre de lessivage p. 100 de roche (γ/litre)	1 878	75	84	120	249	390	123	81	3 000

Paramètres moléculaires	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{MgO + FeO + Fe_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Bases}$
Lessivat	42,5	3,75	1,95

TABLEAU 63

Éléments	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 (1)	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total
Poids total lessivé p. 100 roche (g)	5,14	0,21	0,23	0,33	0,68	1,07	0,34	0,20	8,30
Poids initial p. 100 roche (g) .	43,5	11,9	12,0	8,6	8,5	11,1	2,7	1,7	100,0
% lessivé	12,0	1,7	1,9	3,8	8,0	9,7	12,5	11,7	—

(1) Fe_2O_3, TiO_2, P_2O_5.

Il résulte de ces données que la dynamique de l'altération carbonique du Basalte est caractérisée :

1° — par une élimination importante de la silice, des alcalins et des alcalino-terreux. Le rapport $L = \frac{SiO_2}{Bases}$, qui est égal à 1,95, est donc supérieur à R (1,55) ce qui veut dire que là encore la silice a été relativement plus exportée que les bases.

2° — par un **lessivage notable du fer** (au total 5,7 p. 100 du contenu initial), dont 67,0 p. 100 se trouvent à l'état *ferreux*. C'est là un résultat fondamental qui permet de distinguer rapidement les expériences en présence de CO_2 des essais à l'eau pure.

3° — enfin par une évacuation très faible de l'alumine, surtout par rapport aux recherches antérieures (cf. p. 141).

L'étude du lessivat global confirme donc la tendance générale de l'évolution géochimique, telle qu'elle était apparue lors de l'examen des matériaux résiduels de l'altération.

Conclusion

L'altération expérimentale du Basalte en présence de CO_2 a ainsi abouti, si on la considère dans son aspect le plus général, à :

— une accumulation *quasi-intégrale* au sein de la phase résiduelle de l'alumine libérée lors de la décomposition des aluminosilicates. Celle-ci s'est individualisée sous forme d'hydroxydes de type **Boehmite** dans la zone atmosphérique et de type **Gibbsite** dans la zone de fluctuation phréatique ;

— une élimination intense de la silice, des alcalinoterreux et des alcalins.

Par contre, le fer a eu un comportement intermédiaire : une petite partie s'est accumulée *in situ* pour former des hydrates rouille de type Stilpnosidérite, tandis qu'une autre partie, constituée principalement par du fer ferreux, a été éliminée et exportée en même temps que la silice et les cations basiques.

***

A côté de cette tendance générale, il faut toutefois noter qu'une faible fraction de la silice, du calcium et du magnésium libérés lors de la décomposition a pu se déposer sur place *localement* et évoluer sous forme de gels de silice et de calcite magnésienne.

C'est là un phénomène qui, dans cet essai, semble résulter de l'existence, en des points très localisés, de conditions particulières qui sont naturellement difficiles à préciser.

2. Essai sur Granite

La décomposition du Granite par l'eau « carbonique » a été visuellement moins spectaculaire puisque d'une part, il n'y a pas eu de pellicule blanche déposée sur le verre du manchon et que d'autre part, les fragments de roches ont conservé dans l'ensemble leur aspect gris initial (si l'on excepte les quelques petits points d'exsudation ferrugineuse).

Dans ces conditions, le cortex d'altération superficiel est peu net et il est difficile, du fait du grain de la roche, de séparer *même à l'état de poudre* un échantillon qui soit vraiment « représentatif » de l'évolution résiduelle. Il a donc été impossible de procéder aux déterminations minéralogiques et chimiques, telles qu'elles ont pu être effectuées dans le cas du Basalte. Mais on a pu néanmoins utiliser la technique expérimentale (cf. p. 148) qui permet d'extraire sélectivement les éléments *fins* formés dans l'enveloppe corticale au cours de l'altération.

Les spectres X réalisés sur le produit obtenu par malaxage dans l'eau ammoniacale des fragments de la zone atmosphérique font alors apparaître un certain nombre de raies à 6,07 Å (m), 2,34 Å (f), 1,85 Å (m), qui traduisent incontestablement la présence de **Boehmite.**

Quant aux diagrammes effectués sur les matériaux fins extraits de la même façon à partir des roches de la zone de fluctuation, ils mettent en évidence la présence de **Gibbsite**, notamment par une réflexion nette à 4,81 Å, à laquelle s'ajoute probablement une petite quantité de Boehmite [raie à 6,07 Å].

***

Le lessivat global provenant de l'altération expérimentale du Granite a été étudié de la même manière que précédemment. On a pu tout d'abord évaluer l'intensité de l'élimination et le taux de lessivage réel, ce qui a permis de

TABLEAU 64

Poids de roche au départ (g)	Intensité de l'élimination (mg/l)	Intensité de l'élimination p. 100 de roche (mg/l)
310	3,7	1,2
Volume total du lessivage (litres)	**Poids total lessivé (g)**	**Taux de lessivage p. 100 de roche**
2 000	7,4	2,4

constater qu'ils étaient 3,4 fois *moins importants* que dans le cas du Basalte (tabl. 64).

On a ensuite déterminé, à partir de l'analyse chimique du lessivat moyen, la répartition pondérale et le degré de l'élimination pour chaque élément, ce qui a per-

TABLEAU 65

Éléments	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total
Lessivat moyen (%)	66,5	5,8	3,1	6,0	1,8	10,0	3,9	2,9	100
Composition du litre de lessivage p. 100 de roche (γ/l)....	804	69	33	72	22	120	46	35	1 200

Paramètres moléculaires	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{MgO + FeO + Fe_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Bases}$
Lessivat moyen.	19,5	7,5	3,5

mis de préciser les caractéristiques dynamiques de l'évolution expérimentale dans le cas du Granite (tabl. 65 et 66).

TABLEAU 66

Éléments	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 (1)	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total
Poids lessivé p. 100 roche (g)	1,60	0,14	0,07	0,15	0,04	0,24	0,09	0,07	2,40
Poids initial p. 100 roche (g).	67,7	14,4	1,6	4,9	1,9	2,3	3,2	4,0	100,0
% lessivé	2,4	1,0	2,3	3,1	2,1	10,6	2,8	1,7	—

(1) Fe_2O_3, TiO_2, P_2O_5.

Conclusion

L'altération du Granite au laboratoire en présence de CO_2 se traduit donc essentiellement :

1) par un lessivage important de la silice, des alcalinoterreux et des alcalins. Le rapport $L = \frac{SiO_2}{Bases}$ prend la valeur de 3,5, soit celle de R, ce qui veut dire que dans ce cas l'élimination de la silice se fait à la même vitesse que celle des cations basiques ;

2) par une accumulation quasi-totale de l'aluminium qui a cristallisé au sein de l'Éluviat en **Boehmite** dans la zone supérieure et en **Gibbsite** dans la zone inférieure ;

3) enfin par une **élimination notable du fer**, puisqu'elle représente 5,4 p. 100 de la teneur originelle. Comme dans le cas précédent, 58 p. 100 du fer entraîné par les eaux de lessivage se trouvent à l'état *ferreux*.

***

On aboutit ainsi, pour le Granite, à une décomposition géochimique dont la tendance générale est tout à fait comparable à celle qui avait été précédemment mise en évidence à partir du Basalte. *Le résultat final de l'altération expérimentale en présence de CO_2 est donc encore le même,* **quelle que soit la nature de la roche utilisée.**

B. — CARACTÉRISATION DES PHÉNOMÈNES DE DÉCOMPOSITION

1. Nature du processus d'altération

L'interprétation des phénomènes de décomposition réalisés en présence de CO_2 peut être effectuée par l'intermédiaire des divers critères habituels, si l'on excepte l'examen des caractéristiques morphologiques qui n'a pu être envisagé au cours de cet essai.

a) Critères minéralogiques

Les minéraux de néoformation, qui sont apparus dans la phase résiduelle durant l'altération des deux types de roches, sont rassemblés dans le tableau 67.

TABLEAU 67

Essais		Zone atmosphérique	Zone inférieure	
			Zone de fluctuation	Manchon
Basalte	Apparition **généralisée**	Boehmite (Stilpnosidérite)	Gibbsite	Gibbsite
	Apparition localisée	Calcite Mg (SiO_2, nH_2O)	—	—
Granite	Apparition **généralisée**	Boehmite (Hydrates ferriques)	Gibbsite	—

On constate ainsi que :

1) la décomposition « atmosphérique » se traduit essentiellement par l'apparition de **Boehmite** AlO.OH au sein du cortex d'altération, à laquelle peut s'ajouter une petite quantité d'hydrates ferriques. Mais celle-ci ne résulte pas d'une ferruginisation généralisée.

2) Dans la zone de fluctuation phréatique, l'alumine libérée évolue en **Gibbsite** $Al(OH)_3$, non seulement dans le cas du Basalte **mais aussi pour le Granite.** La Gibbsite a donc parfaitement cristallisé au contact d'un milieu relativement acide, puisque le pH des eaux d'extraction du Granite descend quelquefois jusqu'à la valeur de 4,4 au cours de l'essai (cf. p. 250. tabl. 57).

Ainsi l'évolution expérimentale, qui dans les deux cas est minéralogiquement caractérisée par une néoformation généralisée d'hydroxydes d'aluminium à l'exclusion de tout silicate phylliteux, apparaît encore nettement comme une altération de nature ALLITIQUE.

***

On retrouve en présence de CO_2 la répartition des hydroxydes d'aluminium de néogenèse telle qu'elle avait été constatée pendant les essais à l'eau pure où les conditions physicochimiques étaient pourtant *différentes :* Boehmite dans la zone humide supérieure ; Gibbsite dans la zone de fluctuation. *Les conditions* **hydrodynamiques,** qui sont identiques dans les deux séries, *semblent donc bien régler la répartition des hydroxydes alumineux* ainsi qu'on avait été amené à le penser au cours de la Ire Partie. (cf. p. 179).

b) Critères géochimiques

L'étude des lessivats a montré que, pour les deux catégories de roches, la dynamique géochimique de l'altération était identique et présentait un certain nombre de traits similaires dont les principaux sont :

— exportation abondante de la silice, des alcalinoterreux et des alcalins ;

— élimination notable du fer, principalement du fer ferreux ;

— accumulation quasi-intégrale de l'aluminium.

L'examen du rapport : $K_i = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$, qui est de 2,3 dans le cortex développé sur Basalte, n'apporte aucun renseignement sur la nature du processus. Mais l'étude du paramètre $L = \frac{SiO_2}{Bases}$ (tabl. 68), tel qu'il a été défini antérieurement, permet de constater que dans tous les cas, L est supérieur ou égal à R ce qui confirme géochimiquement la tendance *allitique* de l'évolution expérimentale.

TABLEAU 68

Roche	Basalte	Granite
L	1,95	3,5
R	1,55	3,5
$N = \frac{L}{R}$	1,3	1,0

L'influence de la composition chimique de la roche mère peut en outre être précisée grâce au rapport synthétique $N = \frac{L}{R}$. Ce dernier est en effet d'autant plus faible que la roche initiale présente un paramètre R plus grand, ce qui veut dire que, **même en présence d' « eau carbonique »**, *le lessivage de la silice relativement aux cations basiques est d'autant plus aisé que la roche de départ est* **moins** *riche en silice.*

c) Conséquences pédogénétiques

La décomposition des roches cristallines sous l'effet de l'eau chargée de CO_2 se traduit par le maintien presque total au sein de la zone résiduelle de l'aluminium, qui s'est individualisé sous forme d'hydroxydes (Boehmite — Gibbsite). Quant au fer, la présence de CO_2 d'une part et l'absence d'air qui empêche l'oxydation de Fe^{II} et la ferruginisation généralisée d'autre part, favorisent sa mise en solution régulière et même son élimination rapide.

Le gaz carbonique paraît ainsi se présenter comme *un agent* **actif** *de l'allitisation* **mais non de la ferruginisation.** Dans ces conditions, si l'expérience avait été poursuivie jusqu'à la décomposition complète de l'enveloppe superficielle, on aurait probablement obtenu un cortex d'altération constitué essentiellement d'hydroxydes d'aluminium et caractérisé par une teneur en fer relativement faible. Ce cortex aurait alors évoqué beaucoup plus les Bauxites latéritiques de type *microferrique* [J. de LAPPARENT (1930) — Fe_2O_3 < 10 p. 100] que les carapaces ferrallitiques naturelles.

Ainsi, dans les conditions hydrodynamiques et thermiques des essais, le gaz carbonique ne provoque pas une décomposition des roches typiquement latéritique, mais favorise exclusivement les phénomènes d'Allitisation. Il apparaît donc comme un agent éventuel dans la formation des Bauxites blanches ou dans la purification des Bauxites ferrugineuses.

***

La présence côte à côte dans la zone atmosphérique de Boehmite d'une part, de silice hydratée et de calcite magnésienne d'autre part, est surprenante à première vue car ces minéraux semblent en général s'exclure mutuellement. En réalité, il ne s'agit pas ici d'une paragenèse (*) véritable « Calcite-Boehmite » puisque les deux espèces n'apparaissent pas simultanément *au sein* de la zone d'altération : le revêtement de carbonate est toujours localisé alors que la formation d'hydroxyde d'aluminium est un phénomène caractéristique de tout le cortex superficiel. On a donc plutôt affaire dans ce cas à une coexistence fortuite de deux minéraux dont l'un résulte de la présence en certains points du milieu de conditions *particulières*. Des cas analogues se retrouvent dans la nature ; citons, à titre d'exemple, l'association si étonnante de Kaolinite et de Calcite, que A. F. BUDDINGTON (1923) a trouvé dans les cavités miarolitiques d'une rhyolite de l'Alaska.

Enfin, il faut signaler que l'association « Carbonates-Silice », qui caractérise les dépôts blancs de la zone supérieure, représente une paragenèse assez classique en pétrographie exogène [G. MILLOT et *al.* (1957) (1960) (1961).]

2. Distribution comparée des éléments mineurs (cas des essais sur Basalte)

L'étude de l'altération du Basalte en présence de CO_2 nous a déjà amené à faire quelques rapprochements avec les données obtenues pour cette même roche dans l'archétype expérimental. Mais la granulométrie des matériaux est tellement différente au cours des deux séries d'essais que la comparaison ne peut être raisonnablement poursuivie dans les détails. Aussi avons nous été conduits à réaliser (en même temps que l'essai « carbonique ») une *nouvelle* expérience fondamentale à l'eau pure en opérant dans les mêmes conditions thermohydriques et en utilisant des fragments de Basalte de mêmes dimensions que celles adoptées pour les expériences en présence de CO_2 [TÉMOIN (T_2)].

Une série de comparaisons relatives à l'évolution géochimique des deux types d'altération a pu alors être effectuée.

a) GAMME DE RÉFÉRENCE : LES ÉLÉMENTS MAJEURS

L'étude de la distribution des éléments mineurs, qui n'a été réalisée au cours de ce travail que pour l'essai « carbonique » et le Témoin à l'eau pure (T_2), nécessitait la présence d'une gamme de *référence* constituée naturellement par les éléments majeurs. Ceux-ci ne seront donc indiqués ici qu'à titre de comparaison, leur comportement détaillé devant faire l'objet d'une étude synthétique au cours de la troisième partie.

TABLEAU 69

Essais	Intensité de l'élimination	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total
Eau avec CO_2	3 000 γ/l	62,6	2,5	6,8	8,3	13,0	4,1	2,7	100,0
Eau pure (T_2)	2 800 γ/l	57,7	23,2	traces	1,0	2,2	10,3	5,6	100,0
$\frac{Q_{CO_2}}{Q_{eau}}$ (1)	1,1	1,4	0,1	très grand	11,0	8,0	0,7	0,6	—

(1) Même volume d'écoulement et 100 de roche.

Les données rassemblées dans le tableau 69 montrent tout d'abord que, pour des conditions pétrographiques, hydrodynamiques et thermiques identiques, la présence de CO_2 favorise sensiblement l'exportation de la silice qui est, en valeur absolue, 1,4 fois plus exportée que sous le seul effet de l'eau. En outre, elle permet un lessivage beaucoup plus intense (8 à 10 fois) des cations alcalinoterreux. Enfin, elle *provoque* l'élimination du fer qui dans les essais à l'eau ne fait jamais partie de la phase migratrice de l'altération.

Mais d'un autre côté, le gaz carbonique conduit à un lessivage un peu moins net des alcalins et à un entraînement quasi-inexistant de l'alumine, puisque celle-ci est 10 fois moins exportée qu'en présence d'eau pure.

On arrive ainsi à un ensemble de résultats généraux qui correspondent d'ailleurs sensiblement avec ceux obtenus par D. CHATONIER (1957) ou par J. T. IIMAYA (1961) et M. LAGACHE et *al.* (1961) au cours d'expériences effectuées à plus haute température.

Si l'on évalue ensuite le paramètre $L = \frac{SiO_2}{Bases}$ caractérisant les deux lessivats, on obtient 3,30 pour l'essai à l'eau (T_2) et 1,95 en présence de CO_2. Ceci veut dire que dans le *même* temps, la silice est, *relativement aux cations basiques*, 1,7 fois **moins** exportée sous l'effet de l'eau carbonique. Des déterminations analogues, effectuées à partir de diverses valeurs données par les auteurs cités ci-dessus, conduisent aussi à ce résultat.

On est donc amené à penser que, *si le CO_2 augmente toujours l'exportation de la silice en valeur absolue, il favorise encore davantage l'élimination des cations basiques.*

b) Éléments mineurs et échelle générale de l'élimination

Un certain nombre de microéléments ont été dosés par la méthode spectrographique (1) dans le Basalte originel ainsi que dans les lessivats relatifs aux deux essais. Les résultats de l'analyse sont rassemblés dans le tableau 70.

TABLEAU 70

Éléments (p. p. m.)	Ba	Co	Cr	Cu	Ga	Ni	Pb	Sn	Sr	Ti	V	Zr
Basalte initial.....	550	35	166	80	31	91	77	2	1 000	45 000	380	100
Lessivat-eau pure (T_2) .	40	2	4	2	9	2	22	2	170	176	20	40
Lessivat-CO_2	60	40	2	25	2	2	2	4	250	21	2	18
$\frac{Q_{CO_2}}{Q_{eau}}$ (1).....	2,0	2,7	0,6	18,5	0,3	1,5	0,1	2,7	2,0	0,1	0,1	0,6

(1) Même volume écoulement et 100 de roche.

A partir de là, et en intercalant les éléments majeurs dans la série précédente, on peut finalement établir une **échelle générale** *de lessivage comparé* pour les deux types d'altération (tabl. 71).

TABLEAU 71

Éléments	$\frac{Q_{CO_2}}{Q_{eau}}$	Éléments	$\frac{Q_{CO_2}}{Q_{eau}}$	Éléments	$\frac{Q_{CO_2}}{Q_{eau}}$
Fe.....	t. grand	Ba	2,0	Cr	0,6
Mn.....	*id.*	Sr	2,0	Zr	0,6
Cu	18,5	Ni	1,5	Ga.....	0,3
Mg.....	11,0	Si.....	1,4	Al	0,1
Ca.....	8,0			Ti	0,1
Co.....	2,7	Na.....	0,7	V.....	0,1
Sn.....	2,7	K.....	0,6	Pb.....	0,1

c) Conclusions : rôle du CO_2 dans la dynamique de l'altération

Il résulte des données de cette étude que le gaz carbonique favorise l'élimination des cations du groupe du zinc [Fe^{II}—Mn—Cu—Co—Ni] et des alcalinoterreux [Mg—Ca—Sr—Ba], c'est-à-dire de tous les éléments dont les bicarbonates CO_3HM sont *solubles*. Quant au lessivage de l'étain, il peut être attribué à la formation de complexes carboniques [G. Charlot (1957)] au moment de l'extraction.

(1) Déterminations effectuées par M. Pinta, Chef du Laboratoire de Spectrographie de l'IDERT — [cf. Annexe I].

Par contre, CO_2 freine quelque peu l'élimination des alcalins [K—Na], dont les bicarbonates sont moins solubles que les hydroxydes, et bloque même à peu près complètement l'exportation des cations du groupe de l'aluminium [Al—Ti—Ga—Cr—Zr—V]. Pour ces derniers éléments, étant donné que les carbonates sont aisément hydrolysés, l'action de l'eau « carbonique » se traduit naturellement par l'apparition d'*hydroxydes* insolubles qui précipitent alors sur place (1). La réaction globale d'hydrolyse que l'on écrit habituellement :

$$Al_2(CO_3)_3 + 6H_2O \rightarrow 2\ Al(OH)_3 + 3\ [CO_2, H_2O]$$

est ainsi à la base de l'accumulation (quasi-totale) de l'aluminium au sein de la phase résiduelle.

A ce groupe analytique on peut ajouter encore le fer trivalent ; la précipitation partielle d'hydrates rouille, telle qu'elle a été obtenue dans la zone supérieure du manchon où le milieu n'est pourtant pas oxydant, s'explique alors aisément.

***

En conclusion, si l'on excepte le cas du fer dont le comportement est caractéristique de *chacun* des deux types d'essais, *la dynamique des autres éléments est qualitativement* **identique** *que l'on soit ou non en présence de* CO_2. Dans ces conditions si l'on s'en tient aux deux éléments principaux de l'écorce terrestre : **silice** et **alumine**, on est amené à penser que le gaz carbonique ne fait que *renforcer* l'action de l'eau pure. On comprend alors la difficulté qu'ont pu avoir les premiers géochimistes quand ils voulaient absolument distinguer les deux actions et imposer l'un ou l'autre de ces réactifs comme agent *exclusif* de la décomposition des roches à la surface du Globe.

III. — ÉTUDE DES LESSIVATS D'ACCUMULATION

A. — NATURE DES PRODUITS DE NÉOFORMATION

Les Lessivats d'accumulation (*) qui résultent de la concentration progressive des eaux de drainage, ne se présentent jamais, pour les essais d'altération « carbonique », sous la forme d'une suspension opalescente homogène ; ils sont comme nous l'avons vu caractérisés dans tous les cas par l'existence de deux phases nettement distinctes : la première est constituée par un très grand nombre de particules verdâtres qui prennent naissance dès le début de la décomposition au sein du lessivat et se développent ensuite régulièrement tout au long de l'expérience ; ces divers éléments bien individualisés finissent par se déposer dans le fond du ballon où ils forment un culot vert très caractéristique. Quant à la deuxième phase, elle est représentée par une suspension colloïdale d'allure habituelle, mais toujours beaucoup moins opalescente que celle obtenue dans les essais parallèles à l'eau pure.

Devant cet état de choses, nous avons ainsi été conduits à aborder l'étude des lessivats concentrés, dont la composition globale a été envisagée précédemment (cf. p. 258 et 260), en examinant *séparément* chacune de ces deux fractions.

(1) Dans le cas de l'aluminium, d'après Y. TRAMBOUZE [*in* P. PASCAL (1961)] il peut exister, suivant les conditions du milieu, toute une série de produits *intermédiaires* mal définis et en particulier des sels basiques plus ou moins complexes, entre les carbonates non décomposés et les hydroxydes vrais.

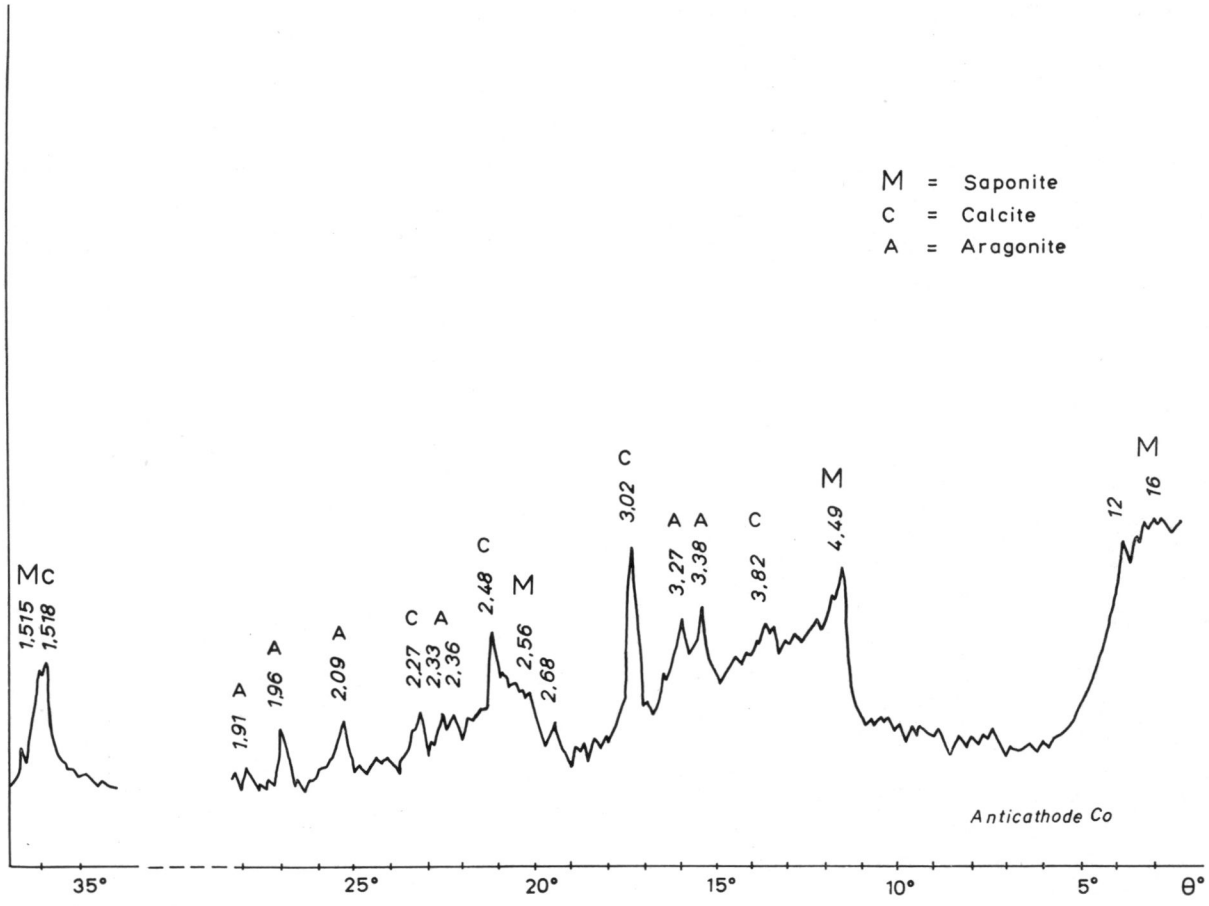

M = Saponite
C = Calcite
A = Aragonite
Mc
1,515
1,518
A
1,91
A
1,96
A
2,09
C
A
2,27
2,33
2,36
C
2,48
M
2,56
2,68
C
3,02
A
A
3,27
3,38
C
3,82
M
4,49
M
12
16
Anticathode Co
35°
25°
20°
15°
10°
5°
θ°

FIG. 27

1. Essai à partir du Basalte

a) Dépot vert

Le produit vert, qui s'est individualisé seul dans le ballon au cours de l'expérience, représente 35 p. 100 environ du lessivat global desséché. Il a été étudié tout d'abord par l'intermédiaire des techniques habituelles : rayons X et méthodes thermiques [tabl. 72 et 73, fig, 27, 28 et 29]

TABLEAU 72

Dépôt vert global		Résidu sec de la phase liquide	
Réflexions (Å)	Caractérisation minéralogique	Réflexions (Å)	Après lavage à l'eau tiède
12-16	*Smectite*	9,75 (m)	
4,49	*Smectite*	4,85 (m)	
3,82	Calcite	3,64 (m)	halo diffus vers 3,60 Å
3,34	Aragonite	3,04 (TF)	
3,27	Aragonite	2,95 (TF)	
3,02	Calcite	2,83 (F)	
2,68	Aragonite	2,63 (TF)	
2,56	*Smectite*	2,49 (f)	
2,48	Calcite	2,43 (m)	
2,36	Aragonite	2,24 (m)	
2,33	Aragonite	2,02 (m)	
2,27	Calcite	1,95 (F)	
2,09	Aragonite		
1,96	Aragonite		
1,91	Aragonite		
1,518	Calcite		
1,515	*Smectite*		

Différents minéraux de néogenèse ont ainsi été mis en évidence :

α) une **phyllite trioctaédrique** caractérisée par une série de réflexions qui apparait nettement sur le diagramme X : (001) à 12-16 Å ; bandes à 4,49 Å (02,11), 2,56 Å (20, 13) et 1,518 Å (06, 33) et par un pic endothermique à 750°C environ (fig. 28). Les spectres obtenus après gonflement au glycérol d'une part et chauffage à 500°C d'autre part indiquent alors une argile à réseau expansible du type *smectite* (*).

β) de la **Calcite** $CaCO_3$ bien cristallisée [raies (104), (110), (113), (102)...] associée à de l'**Aragonite** $CaCO_3$ mise en évidence par les réflexions (111), (021), (012), (220)... La présence de ces deux carbonates de calcium est d'ailleurs indiquée simultané-

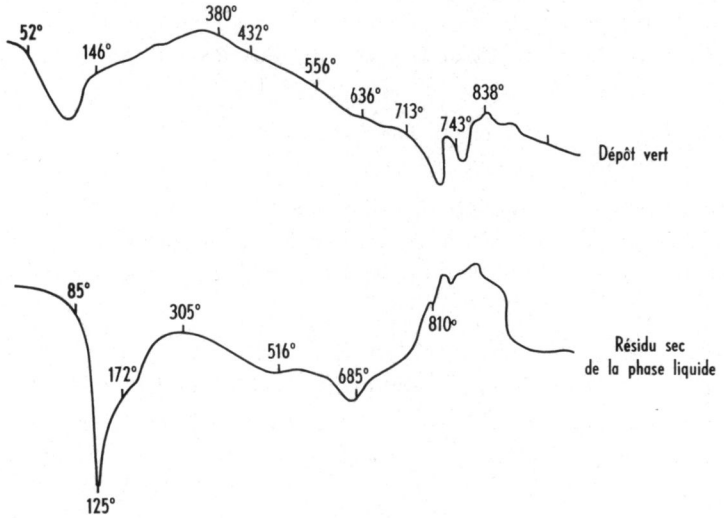

52°
146°
380°
432°
556°
636°
713°
743°
838°
Dépôt vert
85°
125°
172°
305°
516°
685°
810°
Résidu sec
de la phase liquide

FIG. 28

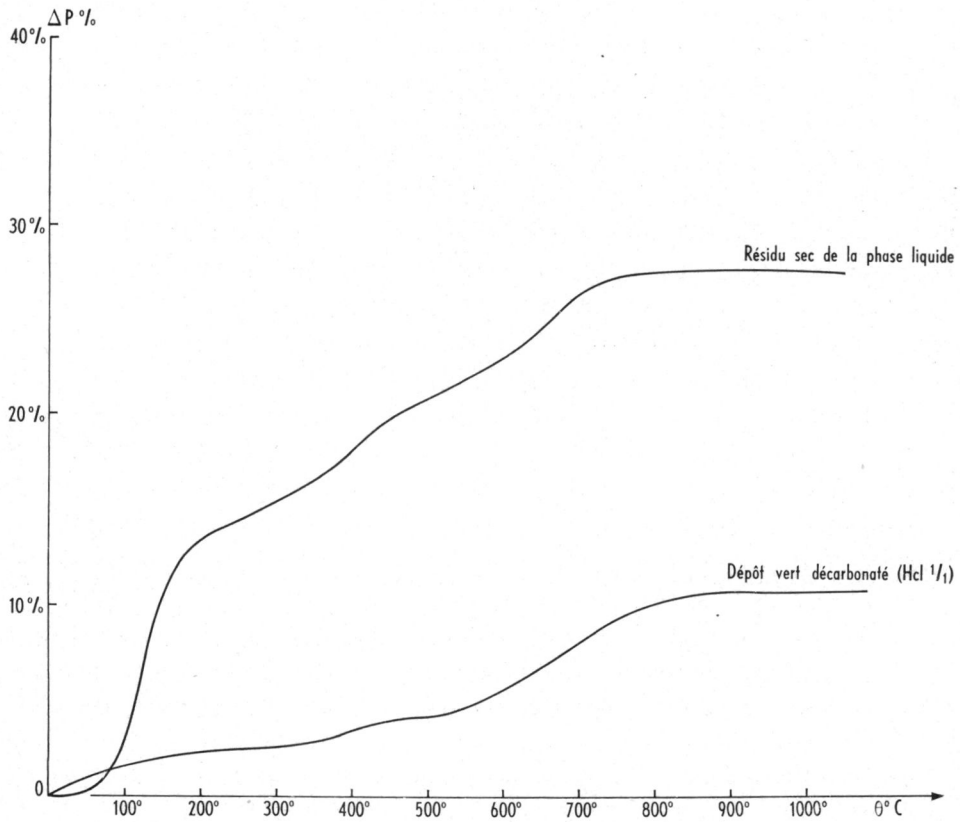

ΔP %
40 %
30 %
20 %
10 %
0
Résidu sec de la phase liquide
Dépôt vert décarbonaté (Hcl 1/1)
100°
200°
300°
400°
500°
600°
700°
800°
900°
1000°
θ° C

FIG. 29

ment par l'existence sur la courbe d'analyse thermique différentielle d'un crochet endothermique vers 810°C (fig. 24).

TABLEAU 73

SAPONITE		CALCITE (1)		ARAGONITE	
hk	*d*(Å)	*hkl*	*d*(Å)	*hkl*	*d*(Å)
		102	3,86	111	3,396
02 ; 11	4,52	104	3,035	021	3,273
		006	2,845	002	2,871
		110	2,495	121	2,730
20 ; 13	2,55	113	2,285	012	2,700
	2,46	202	2,095	200	2,481
		204	1,927	031	2,409
31 ; 15 ; 24	1,74	108	1,913	112	2,372
		116	1,875	130	2,341
06 ; 33	1,52	211	1,626	022	2,328
		212	1,604	211	2,188
26 ; 40	1,32	214	1,525	220	2,106
		208	1,518	221	1,977
				041	1,882
				202	1,877

D'après G. BROWN (1961) — (1) Indices en système hexagonal.

La composition chimique du dépôt vert a été déterminée ensuite analytiquement (tabl. 74).

TABLEAU 74

Éléments	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Alcalins	CO_2	Total
Dépôt vert	56,0	4,3	4,0	3,8	7,6	12,4	traces	11,9	100,0

A partir de ces diverses données, vous avons utilisé pour l'interprétation minéralogique, la même méthode que celle qui a été indiquée précédemment au cours des synthèses effectuées à l'étuve en présence d'acétate de magnésium (cf. p. 174). On constitue tout d'abord du carbonate de calcium avec le CO_2, puis on intègre le calcium restant et l'alumine dans une carcasse aluminosilicatée de type feldspathique. On bâtit ensuite avec le reste de silice, le fer et le magnésium une phyllite à trois couches. La répartition des éléments conduit alors à envisager une **Stévensite** ferromagnésienne dont la formule structurale est approximativement :

$$Si_4O_{10}\ [Fe^{III}_{0,5}\ Fe^{II}_{0,6}Mg_{1,4}]\ (OH)_2\ Mg_{0,25}$$

La composition minéralogique globale du dépôt vert, déterminée de cette manière, est ainsi indiquée dans le tableau 75.

TABLEAU 75

Constituants	%	Formule
Fraction amorphe	38,0	$[Si_{3,4}Al_{0,6}]O_8Ca_{0,3}$
Stévensite	39,5	Si_4O_{10} $[Fe^{III}_{0,5}$ $Fe^{II}_{0,6}$ $Mg_{1,4}]$ $(OH)_2Mg_{0,25}$
Calcite-Aragonite	22,5	$CaCO_3$

b) RÉSIDU SEC DE LA PHASE LIQUIDE
[Tableau 72 — Figures 28 et 29]

Le diagramme de rayons X effectué sur le résidu sec de la phase liquide (65 p. 100 du lessivat global) met en évidence un certain nombre de carbonates alcalins qui ont cristallisé *au cours de la dessication* à l'étuve. Les plus nets sont la NAHCOLITE $NaHCO_3$ [raies à 9,75 Å—4,85Å —2,95 Å] et le TRONA Na_2CO_3, $NaHCO_3$, $2H_2O$ [3,04 Å—2,63 Å—2,42 A]. Mais d'autres carbonates peuvent encore être signalés en petite quantité, notamment la THERMONATRITE Na_2CO_3, H_2O [2,83 Å-2,63 Å] et la PIRSSONITE $CaCO_3$, Na_2CO_3, $2H_2O$ [2,49 Å—2,02 Å—1,95 Å].

Ces différents minéraux étant théoriquement dissous par l'eau, on a été amené à laver le produit séché à l'eau tiède de façon à réaliser un spectre sur le résidu insoluble ou au moins peu soluble. L'ensemble des réflexions initiales a alors complètement disparu, de telle sorte que le diagramme obtenu ne comporte plus qu'un halo diffus vers 3,60 Å (tabl. 72).

Les carbonates alcalins associés à des complexes siliciques amorphes semblent ainsi constituer les éléments essentiels des résidus secs obtenus dans le cas de l'essai sur Basalte.

2. Essai à partir du Granite

a) DÉPOT VERT (1)
[Tableaux 73 et 76 — Figures 30, 31 et 32]

Le dépôt vert représente ici une fraction du Lessivat encore plus importante que dans le cas de l'essai « Basalte », puisqu'il totalise 45 p. 100 environ de l'ensemble ; mais sa constitution minéralogique est similaire. On y trouve en effet :

α) une **Smectite trioctaédrique** caractérisée par les réflexions suivantes : (001) nette à 15,9 Å, (02, 11) à 4,49 Å, (20, 13) à 2,56 Å et (06, 33) à 1,518 Å et par le pic endothermique à 735°C.

β) de la **Calcite** $CaCO_3$ nettement individualisée par les raies (102), (104), (110), (113), (202), (108)...

(1) La mesure de la susceptibilité magnétique [$\chi = 60.10^{-6}$ u.e.m .CGS/g] indique un produit non magnétique [Granite initial : $\chi = 30.10^{-6}$ u.e.m. CGS/g.]

On note, de plus, la présence d'une très petite quantité de minéraux initiaux du Granite : quartz, feldspaths et biotite. Ces derniers, qui résultent d'une simple désagrégation de la roche, ont donc été entraînés mécaniquement lors des siphonages répétés.

TABLEAU 76

Dèpôt vert global		Résidu sec de la phase liquide	
Réflexions (Å)	Caractérisation minéralogique	Réflexions (Å)	Caractérisation minéralogique
15,9	*Smectite*	3,83	*Calcite*
10,2	(Biotite)	3,56	Sidérite
4,49	*Smectite*	3,02	*Calcite*
3,89	Calcite	2,81	Sidérite
3,69	(Oligoclase)	2,48	*Calcite*
3,34	(Quartz)	2,27	*Calcite*
3,22	(Oligoclase)	2,13	Siderite
3,02	Calcite	2,09	*Calcite*
2,56	*Smectite*	1,94	Sidérite
2,49	Calcite	1,90	*Calcite*
2,28	Calcite	1,87	*Calcite*
2,15	(Oligoclase)	1,62	*Calcite*
2,09	Calcite	1,59	*Calcite*
1,90	Calcite	1,515	*Calcite*
1,87	Calcite	1,49	*Calcite*
1,518	*Smectite* Calcite		

Le bilan minéralogique global (tabl. 78) a été établi à partir de la composition chimique de la fraction verte (tabl. 77) en utilisant le procédé antérieur (cf. p. 174) :

TABLEAU 77

Éléments	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Alcalins	CO_2	Total
Dépôt vert	32,8	13,8	8,7	10,5	4,4	21,2	traces	9,6	100,0

TABLEAU 78

Constituants	%	Formule
Fraction amorphe et minéraux primaires	39,0	$[Si_{2,2}Al_{1,8}]\ O_8Ca_{0,9}$
Bowlingite	36,2	$[Si_{3,10}Fe^{III}_{0,90}]\ O_{0,10}\ [Fe^{III}_{0,50}Fe^{II}_{1,50}Mg_{0,75}]\ (OH)_2Mg_{0,45}$
Calcite	24,8	$CaCO_3$

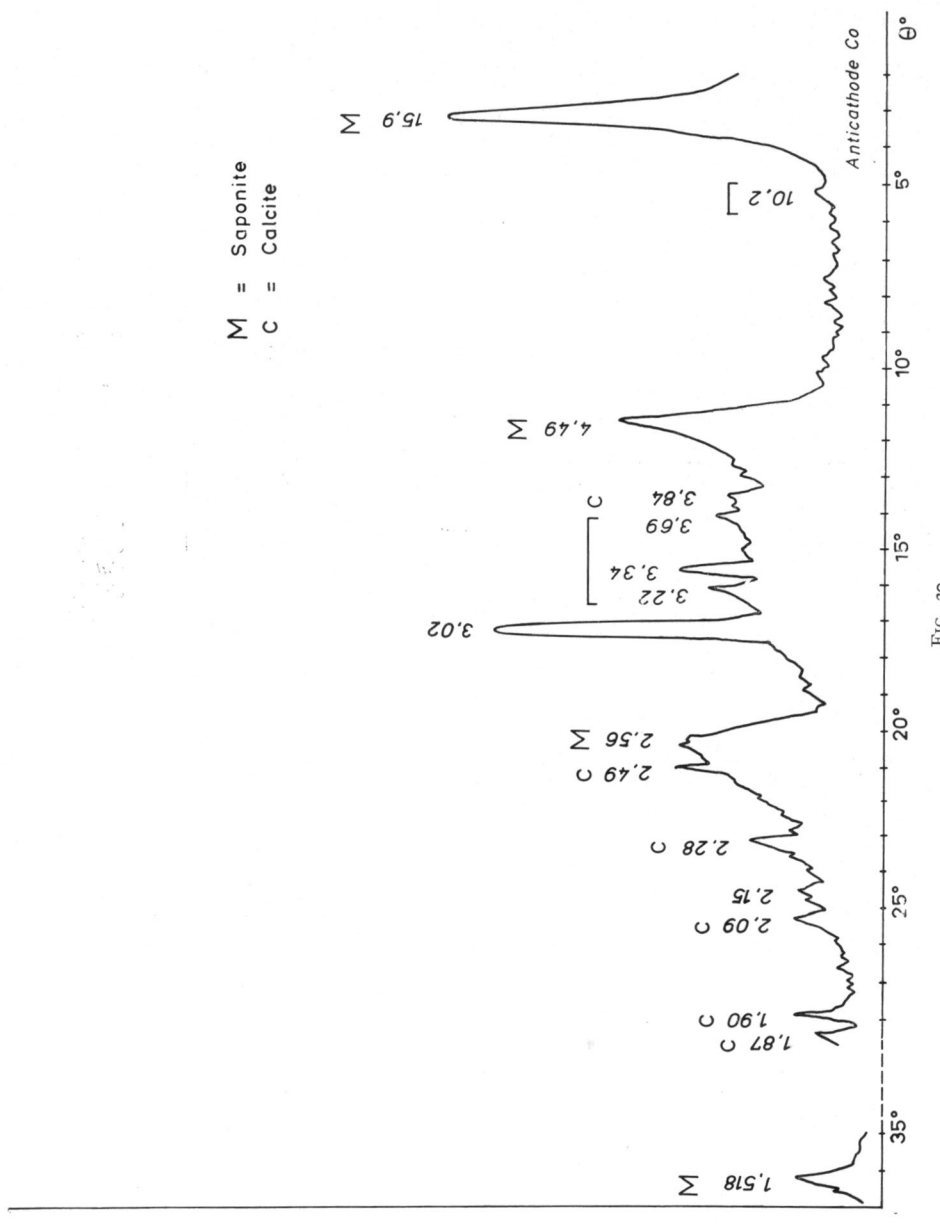

M = Saponite
C = Calcite
Anticathode Co
θ°
5°
10°
15°
20°
25°
35°
15.9 M
10.2
4.49 M
3.84
3.69
3.34
3.22
C
3.02
2.56 M
2.49 C
2.28 C
2.09 C
2.15
1.87 C
1.90 C
1.518 M

FIG. 3b

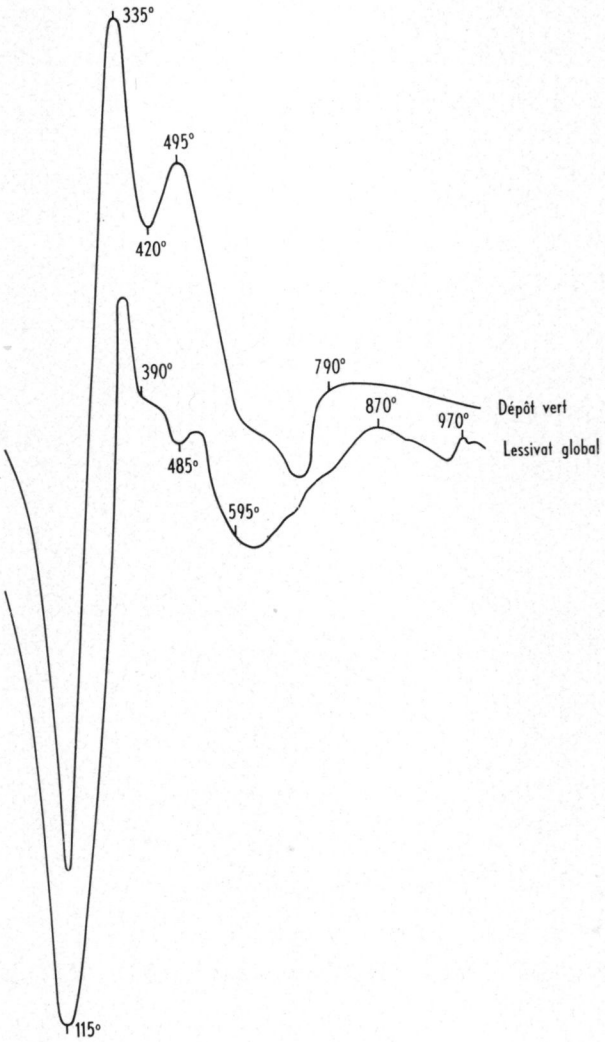


FIG. 31

constitution du carbonate de calcium avec CO_2 et introduction du calcium restant et de l'aluminium dans une carcasse désordonnée de type feldspathique. Le reste de la silice, le fer et le magnésium conduisent alors à envisager une Saponite ferroferrique de type **Bowlingite** dont la formule générale est :

$$[Si_{3,10}\,Fe^{III}_{0,90}]\;O_{10}\;[Fe^{III}_{0,50}\,Fe^{II}_{1,50}\,Mg_{0,75}]\;(OH)_2\;Mg_{0,45}.$$

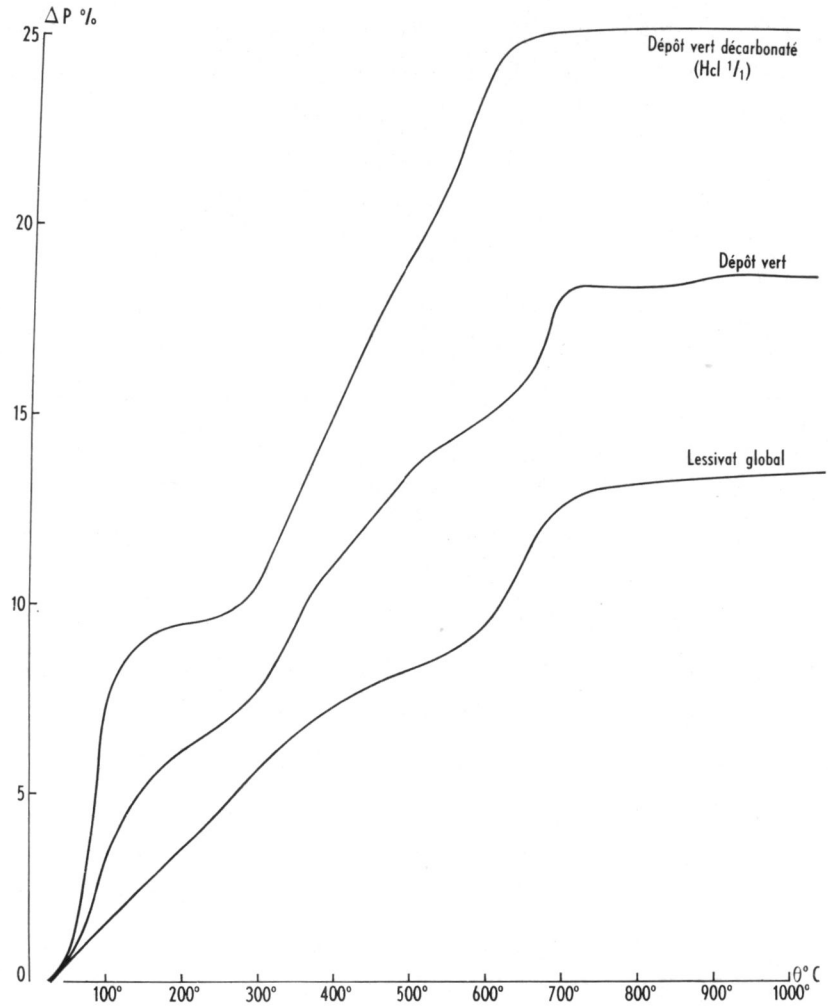


FIG. 32

b) RÉSIDU SEC DE LA PHASE LIQUIDE.
[Tableau 76]

Le spectre de rayons X, effectué sur le résidu sec du liquide surnageant, fait apparaître principalement de la CALCITE [raies à 3,83 Å — 3,02 Å — 2,48 Å — 2,27 Å — 2,09 Å...], à laquelle est associée une petite quantité de Sidérite $FeCO_3$ caractérisée par les réflexions à 3,56 Å — 2,81 Å — 2,13 Å et 1,94 Å.

Il n'y a donc pas eu, lors de l'évaporation de la phase liquide, cristallisation de carbonates alcalins ainsi que cela avait été constaté dans le cas de l'essai sur Basalte.

***

En conclusion, l'étude des lessivats d'accumulation relatifs aux deux types de roches conduit à un certain nombre de résultats minéralogiques qui peuvent, après avoir été récapitulés (tabl. 79), servir de base pour l'interprétation génétique des phénomènes réalisés au sein des ballons récepteurs.

TABLEAU 79

Essais	pH	Minéraux individualisés au sein du Lessivat		Minéraux déposés au cours de la dessiccation
		Phyllites	**Carbonates de calcium**	**Évaporites**
Basalte	9,5	Stévensite ferromagnésienne	Calcite-Aragonite	Carbonates alcalins { Nahcolite, Trona, Thermonatrite, Pirssonite }
Granite	8,5	Saponite ferro-ferrique (Bowlingite)	Calcite	Calcite (Sidérite)

B. — CONSÉQUENCES GÉNÉTIQUES

1. Genèse des Smectites

La cristallisation des smectites trioctaédriques dans les ballons récepteurs a été *immédiate* aussi bien dans le cas de l'expérience sur Granite que pour l'essai avec Basalte. Les conditions du milieu d'accumulation paraissent donc très différentes

TABLEAU 80

Types des essais	Essai à l'eau pure				Essai à l'eau carbonique			
Paramètres	$\frac{SiO_2}{MgO}$	$\frac{SiO_2}{Bases}$	pH	Néoformation directe	$\frac{SiO_2}{MgO + FeO + Fe_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Bases}$	pH	Néoformation directe
Lessivat-Basalte	24	3,5	10,2	—	4,8	1,95	9,5	Smectite ferro-magnésienne
Lessivat-Granite	51	5,4	8,7	—	7,5	3,5	8,5	Smectite ferro-magnésienne

de celles qui ont caractérisé les essais à l'eau où la formation de phyllites n'a jamais été un phénomène spontané (cf. p. 173). Or, dans ce dernier cas, des expériences secondaires effectuées à partir des suspensions avaient montré, de manière indirecte, le rôle capital joué par l'équilibre [SiO_2 — cations structuraux] du milieu dans l'édification éventuelle des silicates argileux. Nous avons alors été amené à déterminer pour chaque expérience le rapport $\frac{SiO_2}{[MgO + Fe_2O_3 + FeO]}$ dans les eaux de lessivage (tabl. 80).

On constate ainsi que le gaz carbonique, favorisant l'élimination des cations, notamment Fe, Mg et Ca, *par rapport à la silice*, conduit à un milieu d'accumulation de type « basique » où le rapport moléculaire $\frac{SiO_2}{\text{cations structuraux}}$ est nettement plus équilibré que dans les suspensions des essais à l'eau. Dans ces conditions, on a abouti *directement*, sans avoir à intervenir sur le milieu, à des néogenèses phylliteuses. L'équilibre [SiO_2 — cations structuraux] semble donc bien un facteur essentiel de la cristallisation des argiles.

***

Dans les essais en présence de CO_2, les phyllites obtenues dans les deux cas sont *riches en fer* et de type smectite trioctaédrique [Stévensite ferroferrique — Bowlingite]. C'est là un résultat qui est en parfait accord avec les études sur la synthèse des argiles ferrifères [S. CAILLÈRE et *al.* (1955), S. CAILLÈRE et S. HÉNIN (1960)]. En effet, celles-ci ont montré qu'en présence d'ions Fe^{II} et Fe^{III} et pour un milieu relativement riche en silice, la phyllite engendrée était toujours une smectite lorsque le pH est supérieur à 8 et ce, quelle que soit la teneur en aluminium et en magnésium.

Ainsi, dans tous les types d'essais, les smectites ferrifères prennent naissance en milieu « basique » ce qui est confirmé par la présence des carbonates, soit dans les produits expérimentaux [G. PEDRO (1960)], soit dans les échantillons naturels [G. MILLOT (1949) — S. CAILLÈRE et F. KRAUT (1954)].

2. Genèse des Carbonates de calcium

La formation des carbonates de calcium dans les lessivats s'est produite *au cours* de la concentration des eaux de drainage ; elle est consécutive, d'une part à l'ébullition permanente qui chasse continuellement le CO_2 libre entraîné dans le ballon et d'autre part à l'augmentation progressive de la teneur du milieu en bicarbonate de calcium. Il en résulte un déplacement constant de l'équilibre bicarbonate-carbonate qui provoque finalement la précipitation de $CaCO_3$ [A. RIVIÈRE et S. VERNHET (1957) (1958)]. Ce dernier composé évolue alors sous forme de Calcite dans l'essai « Granite » et *simultanément* de Calcite et d'Aragonite dans le cas de l'expérience « Basalte ».

La présence d'Aragonite et même la coexistence Calcite-Aragonite dans le lessivat provenant du Basalte sont, à première vue, délicates à interpréter. On ne peut en effet faire intervenir ici, ni la *température* [$\frac{\text{Calcite}}{\text{Aragonite}} = f(\theta)$ — R. FAIVRE

(1946), R. FAIVRE et G. CHAUDRON (1947), M. FAYARD (1953)], ni le *pH* [G. LUCAS (1948)], ni même la *nature des ions étrangers* [E. J. ZELLER et J. L. WRAY (1956)] ; en particulier, on sait que pour ces derniers auteurs, les teneurs du milieu en *magnésium, strontium,* baryum et plomb sont essentielles dans l'évolution minéralogique du carbonate de calcium : peu de Mg mais présence de Sr, Ba et Pb pour obtenir de l'Aragonite ; présence de Mg mais faible teneur en Sr, Ba et Pb pour précipiter de la Calcite. Ces conditions excluent d'ailleurs l'association des deux formes alors qu'elles coexistent incontestablement dans l'expérience.

Le seul élément, qui pourrait alors intervenir, repose sur les différences de solubilité des deux composés [14,3/mg litre pour la Calcite — 15,3 mg/litre pour l'Aragonite dans l'eau pure à la température ordinaire] et serait constitué en fait par le *degré de sursaturation* de la solution-mère [Th. POBEGUIN (1954) — P. CLOUD (1960)]. D'après Th. POBEGUIN, « la Calcite commence à précipiter dès que l'on arrive à la limite de la sursaturation en Calcite ; l'Aragonite ne peut précipiter que dans une solution sursaturée en Calcite et arrivant à la sursaturation en Aragonite... »

TABLEAU 81

Millimoles par litre de lessivage	CaO	Carbonate précipité	Na_2O	K_2O	$\frac{Na_2O}{K_2O}$	Évaporites
Basalte	7,00	Aragonite Calcite	1,95	0,85	2	Carbonates doubles Na-Ca
Granite	2,15	Calcite	0,74	0,37	2	— (Calcite)
$\frac{\text{Basalte}}{\text{Granite}}$	3,3	—	2,6	2,3	—	—

Or, si l'on compare les teneurs en calcium dans les eaux d'extraction des deux essais, c'est-à-dire finalement dans les ballons d'accumulation (tabl. 81), on constate effectivement que, pour le *même* volume de lessivage, la concentration molaire en CaO est 3,3 fois moins élevée dans le lessivat de l'expérience sur Granite, où l'on a obtenu de la Calcite pure, que pour l'essai « Basalte » caractérisé par la coexistence de Calcite et d'Aragonite ; ainsi la teneur en calcium du ballon ne dépasserait pas la valeur correspondant à la sursaturation en Calcite dans le premier cas, tandis qu'elle serait bien supérieure à la limite de la sursaturation en Aragonite dans le deuxième cas. L'interprétation du déterminisme de la forme minéralogique des calcaires par l'intermédiaire du degré de sursaturation serait donc, de ce fait, très satisfaisante.

3. Genèse des Évaporites

Ce sont toujours des espèces carbonatées qui apparaissent au cours de l'évaporation des liquides surnageants, mais leur nature est assez variable suivant la roche de départ (tabl. 81).

Pour le Basalte, il se dépose en particulier des carbonates doubles de sodium et de calcium, principalement de la Pirssonite. Or, on sait que la formation de ces composés nécessite une concentration très élevée en Na_2CO_3 [M. de SCHULTEN (1896) — M. BARRÉ (1912)]. C'est ce qui a lieu effectivement dans ce milieu puisqu'il y a apparition concomittante de carbonates alcalins : Natron, Nahcolite...

Par contre, pour l'essai « Granite », où l'apport de sodium est beaucoup plus faible (tabl. 81), le carbonate de calcium se dépose seul au cours de l'évaporation sous forme de calcite. L'existence des carbonates de sodium cristallisés n'a jamais dans ce dernier cas été mise en évidence.

Conclusions

Un certain nombre de minéraux se sont individualisés durant les essais dans les ballons d'accumulation où se concentrent régulièrement les éléments chimiques provenant du lessivage de diverses roches. Ces minéraux sont donc typiquement « hydrogéniques » suivant la nomenclature génétique de A. GRABAU (1904) et peuvent alors être considérés comme des néoformations *sédimentologiques*.

Le milieu d'accumulation ainsi engendré par l'altération carbonique est, dans tous les cas, nettement « basique » mais pauvre en CO_2 libre et en oxygène. Il correspond donc sensiblement comme « *faciès* géochimique subaquatique » au type **leptochloritique** de L. V. POUSTOVALOV (1952). Effectivement les lessivats expérimentaux concentrés ont toujours donné naissance à des phyllites ferrifères vertes (Bowlingite — Stévensite-Fe) associées à des Carbonates, c'est-à-dire à une PARAGENÈSE (*) qui caractérise généralement les niveaux inférieurs et les couches vertes des gisements sédimentaires de fer, en particulier ceux de Lorraine et de Normandie [S CAILLÈRE et F. KRAUT (1954) (1960)], ceux d'Angleterre et du Pays de Galles [A. F. HALLIMOND (1925)]...

Enfin, sous l'effet de l'évaporation provoquée pour obtenir la dessiccation des liquides surnageants, il se dépose un certain nombre de carbonates alcalins et calcoalcalins. Ces différents sels rappellent donc les évaporites qui prennent naissance habituellement dans les appareils évaporatoires (Playa — Takyr — Alkaliflat...) des bassins endoréïques classiques [Tchad — Great Salt Lake (USA) — Eyre (Australie)...]

L'ordre de cristallisation obtenu dans les essais *au fur et à mesure de la concentration :* argiles ferrifères — calcaires — évaporites, correspond ainsi à la « loi de différenciation chimique » qui caractérise les milieux sédimentaires [L. B. ROUHINE (1955)].

CHAPITRE VI

VARIATION DES CONDITIONS PHYSICOCHIMIQUES : ALTÉRATION EN PRÉSENCE D'AGENTS ACIDES AUTRES QUE CO_2

PRÉAMBULE

La présence de CO_2 dans les essais antérieurs ayant mis en évidence un certain nombre de points méconnus relatifs aux phénomènes de la Géochimie exogène, nous avons essayé de vérifier ces divers éléments grâce à la mise en œuvre de *nouveaux* agents d'altération. Deux expériences complémentaires, aussi *courtes* que possible, ont ainsi été réalisées en présence de conditions *acides* : elles ont fait intervenir l'acide sulfhydrique pour l'une, l'acide acétique pour l'autre, c'est-à-dire deux réactifs qui, parmi l'ensemble de ceux pouvant être utilisés dans les mêmes conditions, nous ont semblé les plus appropriés à ce type de recherches.

En effet, l'ACIDE SULFHYDRIQUE H_2S a été choisi tout d'abord, parce qu'il est très proche dans tous les domaines de l'anhydride carbonique. On a pu ainsi aisément comparer les deux modes d'action au cours de l'altération et envisager plus particulièrement le problème des néogenèses au sein des ballons d'accumulation.

Quant à l'ACIDE ACÉTIQUE CH_3COOH, dont l'utilisation est facilitée par suite de sa nature volatile, il a été retenu principalement du fait de son activité ionique, qui en fait un acide de type bien différent de celui des deux corps précédents. Son intervention expérimentale a donc permis d'aborder l'étude de la dynamique générale de l'altération en milieu typiquement *acide* et de préciser dans ces conditions le comportement de la silice, de l'alumine et du fer.

I. — ACTION DE L'ACIDE SULFHYDRIQUE

INTRODUCTION

L'hydrogène sulfuré, sans être aussi répandu à la surface de la Terre que l'anhydride carbonique (ce n'est pas un gaz normal de l'atmosphère), n'en est pas moins un constituant essentiel d'un certain nombre de milieux de l'écorce terrestre.

Il est en effet assez fréquent dans les émanations gazeuses des régions volcaniques (Solfatares) (1) et dans les sources thermominérales sulfureuses (2) où, très souvent d'ailleurs, il accompagne CO_2.

Mais il peut apparaître aussi dans tous les milieux stagnants et mal aérés de la Biosphère tels :

— les milieux de sédimentation dits EUXINIQUES (3) où prolifèrent les « fleurs d'eau » et qui donnent naissance à des vases noires fétides de type *Sapropeles*.

— ou les milieux hydropédologiques caractérisant les régions marécageuses, dans lesquels apparaissent des processus particuliers qui constituent les phénomènes de GLEYFICATION (*).

H_2S est alors d'origine biochimique (4) et résulte de la mise en œuvre d'une série de réactions anaérobies et de fermentations développées en atmosphère réductrice.

*
* *

Dans ces conditions, il nous a semblé tout à fait normal d'essayer de préciser le rôle joué par H_2S dans la décomposition des minéraux et ce, d'autant plus, que son intervention plus ou moins directe a été envisagée pour comprendre certains processus exogènes [J. DEBYSER et P. ROUGE (1956)...] et même autrefois pour expliquer la genèse des Bauxites [H. K. SCHEARER (1917)].

Il reste toutefois à remarquer qu'en dehors des régions typiquement volcaniques, H_2S agit toujours dans le milieu naturel en présence de conditions *statiques*, alors que les modalités expérimentales adoptées ici font intervenir un aspect purement « dynamique ». Aussi l'utilisation de ce réactif dans les études de laboratoire a-t-elle été envisagée finalement, beaucoup plus pour vérifier certaines données qui résultent des essais « carboniques », que pour tenter de reproduire *in vitro* les phénomènes caractéristiques du « Sulphuretum » (*) naturel.

(1) A titre d'exemple, fumerolles du Vulcano : d'après F. W. CLARKE (1924)

H_2S	=	83,1
CO_2	=	6,4
O_2	=	0,7
N_2	=	9,8
		100,0

(2) Sources des Alpes [Isère — Tarentaise — Pelvoux], Pyrénées [Cambo (Basses-Pyrénées) — Camarde, — Dax (Landes) : 18,7 mg/l], Corse [Puzzichello : 47 mg/l], Enghien-les-Bains : 46,3 mg/l, d'après E. JACQUOT et E. WILM (1894).

(3) Mer Noire [B. ISSATCHENKO (1924)], Fjords norvégiens (60 mg/l), Baie de Walvis (Sud-Ouest Afrique) 525 mg par litre de vase [*in* H. et G. TERMIER (1960)].

(4) Dans cette catégorie rentrent aussi les eaux des gisements pétrolifères : 270 mg/l à Tselfat (Maroc), 410 mg/l à Polasnakrasnokamsk (U. R. S. S.), 1 020 mg/l dans le West-Texas (U. S. A.) [H. SCHOELLER (1956)].

A. — CARACTÈRES GÉNÉRAUX DE L'ALTÉRATION EN PRÉSENCE D'H_2S

1. Conditions expérimentales

L'hydrogène sulfuré est un corps qui présente un grand nombre d'analogies avec CO_2 : état gazeux — bonne solubilité dans l'eau — caractère d'acide faible. Il est cependant deux fois plus soluble que l'anhydride carbonique et correspond à un acide sensiblement moins fort : son pK_1, qui est de 7,1, lui assigne en effet une place intermédiaire entre l'acide carbonique ($pK_1 = 6,4$) et l'acide borique BO_2H ($pK = 9,2$)

Le modèle expérimental aménagé pour les essais en présence d'une atmosphère gazeuse déterminée (cf. fig. 3, p. 96) a donc pu encore être utilisé dans ce cas. Il a été simplement couplé avec un appareil de Kipp de façon à disposer en même temps d'un courant régulier d'hydrogène sulfuré ; ce dernier était ainsi obtenu par action contrôlée de l'acide chlorhydrique sur du sulfure de fer artificiel.

a) L'atmosphère du Soxhlet H_2S est nettement *réductrice*, puisqu'elle n'est constituée que de gaz sulfhydrique et de vapeur d'eau [$P_{H_2S} = 0,7$ atm — $P_{H_2O} = 0,3$ atm] (1).

De ce fait, l'eau qui se condense au sein du réfrigérant se sature immédiatement en H_2S ce qui donne pour la température de 70°C une solution de lessivage contenant 840 mg/l, soit environ M/40 (cf. Annexe II) et dont le pH oscille autour de 4,5.

b) Les autres caractéristiques de l'expérience (température, volume et intensité de l'écoulement) sont par contre identiques à celles des essais « carboniques » (cf. p. 249).

c) Enfin, l'expérience-H_2S n'a pu être réalisée qu'avec un *seul* type de roche Aussi, le choix de l'échantillon retenu aurait pu au départ être délicat. Cependant, nous voulions savoir avant tout, si l'intervention d'H_2S dans l'altération expérimentale allait conduire, comme dans le cas de CO_2, à un lessivat d'accumulation « basique » caractérisé par des néogenèses. Aussi nous sommes-nous placés *volontairement* dans les conditions les plus défavorables en choisissant la roche la plus riche en silice et la plus pauvre en cations basiques : c'est donc le GRANITE habituel qui a été disposé à l'intérieur du manchon-extracteur, après broyage en fragments de taille sensiblement identique à celle retenue pour les expériences « carboniques » (poids total 330 g.)

***

Ainsi, l'essai-H_2S comporte essentiellement l'étude de l'évolution expérimentale d'une roche granitique sous l'action d'un lessivage continu de type **acide** (pH = 4,5 environ) en présence d'une atmosphère nettement **réductrice**.

(1) Notons qu'H_2S préparé dans ces conditions contient toujours un peu d'*hydrogène* dû à l'action directe de l'acide chlorhydrique sur le fer libre qui se trouve en excès dans le sulfure industriel :

$$2HCl + Fe \rightarrow 2FeCl_2 + H_2.$$

2. Étude de l'évolution géochimique

Dès le début de l'essai, l'eau chargée d'H_2S provoque une altération régulière des fragments de Granite, comme l'atteste la valeur du pH des eaux d'extraction (5,0-5,2) mesuré lors des divers siphonages. Un certain nombre d'éléments sont ainsi libérés et progressivement lessivés dans le ballon inférieur qui, de ce fait, devient trouble et nettement alcalin (pH = 8,2-8,3). Cependant, l'évolution macroscopique ne se traduit pas du point de vue visuel par l'apparition de transformations caractéristiques. Au moment de l'arrêt définitif, c'est-à-dire au bout de 85 jours, soit un lessivage total de 425 litres (5 fois moins que l'expérience « Granite-CO_2 »), deux faits seulement ont pu être notés dans la zone résiduelle :

1) absence *totale* de points de ferruginisation ; dans l'ensemble même, les fragments de roche sont devenus beaucoup plus sombres que les matériaux initiaux ;

2) présence généralisée de particules *jaunâtres* développées, soit à la surface des roches, soit sur la paroi de verre du manchon de la zone phréatique ; celles-ci sont constituées exclusivement par du **soufre** pur (identification par les rayons X).

Il résulte de ces remarques que l'altération sulfhydrique du Granite se traduit en premier lieu par une nette *réduction* des éléments polyvalents contenus dans les roches initiales et en particulier du fer trivalent. Les réactions classiques de la Chimie (*a*) et (*b*) permettent ainsi de se faire une idée des processus *immédiatement* mis en jeu au contact de l'hydrogène sulfuré :

$$2\ Fe^{3+} + H_2S \rightarrow 2\ Fe^{2+} + 2H^+ + S \qquad (a)$$

ou encore :

$$2\ Fe^{III} + 3\ H_2S \rightarrow 2\ Fe^{II}S + 3H_2 + S \qquad (b)$$

Cependant, les déterminations chimiques et minéralogiques habituelles n'ont pu être abordées car l'essai a duré trop peu de temps et aucun cortex d'altération ne s'est nettement individualisé à la périphérie des fragments. On s'est donc borné à extraire les éléments fins, qui résultent éventuellement de l'évolution, par agitation des morceaux *entiers* de Granite en présence d'eau ammoniacale (cf. p. 148). Les spectres X réalisés sur les poudres gris-noirâtre ainsi obtenues n'ont alors mis en évidence *aucun minéral de néogenèse*, c'est-à-dire ni sulfure, ni hydroxyde, ni silicate argileux.

En définitive, on constate que l'examen de la phase résiduelle n'a apporté que très peu d'éléments concernant la tendance générale de l'altération sulfhydrique. L'expérience n'en a pas pour autant été inutile car nous disposons là encore (comme cela avait été le cas dans tous les essais précédents) des lessivats expérimentaux.

L'analyse chimique du lessivat global desséché à l'air libre, puis calciné, fait apparaître une certaine quantité d'ions SO_3 (tabl. 82) qu'on a été amené à éliminer pour évaluer correctement l'intensité de l'exportation, la répartition pondérale par litre d'écoulement et enfin le taux de lessivage global.

L'intensité de l'élimination (pour 100 grammes de Granite) représente ainsi 1 150 γ/l, c'est-à-dire une valeur sensiblement équivalente à celle de l'essai-CO_2 (1 200 γ/l). Quant à la perte totale par lessivage au bout des 425 litres de l'expérience, elle a été de 485 mg, ce qui correspond à 0,15 p. 100 de la masse initiale.

Sur le plan analytique (tabl. 82), l'altération du Granite par l'eau sulfhydrique se traduit essentiellement :

— par un lessivage important de la silice, des alcalins et des alcalinoterreux;
— par une élimination insignifiante de l'aluminium;
— enfin par un lessivage notable du fer qui n'apparaît que sous sa forme *réduite*.

TABLEAU 82

Éléments	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SO_3	Total
Lessivat global calciné (%) ...	38,3	1,6	3,9	2,2	8,0	3,5	1,6	40,9	100,0
Lessivat après élimination des ions SO_3 (%)	65,0	2,7	6,6	3,4	13,7	5,9	2,7	—	100,0
Composition du litre de lessivage % de roche (γ/litre)	748	31	76	39	157	68	31	—	1 150

$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{MgO + FeO}$	$\frac{SiO_2}{Bases}$
41,0	6,1	2,4

On retrouve donc un type d'altération *qualitativement* analogue à celui mis en évidence dans l' essai « carbonique », ce qui est logique puisque carbonates et sulfures ont des propriétés chimiques très voisines :

— Les alcalins et alcalinoterreux ont été encore plus aisément extraits et exportés qu'en présence de CO_2 ; on sait d'ailleurs que les monosulfures M^I [SH] et $M^{II}[SH_2]$ sont des composés beaucoup plus solubles que les bicarbonates.

Par contre, dans le même temps, le lessivage de la silice a été sensiblement identique dans les deux cas. Aussi la valeur du paramètre SiO_2/Bases caractérisant le lessivat « sulfhydrique » (2,5) a-t-elle été nettement inférieure à celle obtenue dans l'expérience « carbonique » (3,5) et par là même, à celle de la roche-mère initiale ($R_{Gr} = 3,5$).

— L'aluminium a été faiblement éliminé du fait de l'hydrolyse rapide du sulfure (1) avec formation concomitante d'hydroxyde insoluble [réaction (*c*)]

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3\,H_2S \qquad (c)$$

Cependant, à la fin de cet essai de courte durée, aucune des formes cristallisées habituelles des hydrates d'aluminium ne s'était encore individualisée au sein des matériaux en voie d'altération.

(1) D'après Y. TRAMBOUZE [*in* P. PASCAL (1961)], l'action prolongée d'H_2S humide conduirait aussi à l'apparition transitoire d'oxysulfures hydratés du type Al_2S_3, Al_2O_3, nH_2O.

— Quant au fer contenu dans les roches, il est tout d'abord complètement *réduit* [réaction (*a*)] avec formation de FeS insoluble [réaction (*b*)]. Ce dernier composé précipite alors à partir d'un pH de 4,5 lorsque la concentration en fer est de 10^{-2} M et de pH = 5,5 quand la concentration n'atteint que 10^{-5} M [G. CHARLOT (1957)]. Or, dans cette expérience, le pH des eaux d'extraction au moment du siphonage a été de 5,0-5,2 (cf. p. 284) et la teneur en Fe^{II} de 10^{-6} M environ. On se trouve donc ici dans un domaine où la précipitation du sulfure de fer n'est vraiment que très partielle. C'est effectivement ce qui a été constaté au cours de l'essai sulfhydrique : on a bien remarqué (cf. p. 284) un certain noircissement des fragments de la zone résiduelle consécutif probablement à l'apparition *in situ* d'une petite quantité de monosulfure colloïdal FeS, $n H_2O$ (hydrotroïlite) ; mais, dans le même temps, une quantité notable de fer était réellement exportée dans le ballon d'accumulation.

***

En définitive, si dans le détail on peut noter entre les deux derniers essais de légères différences de comportement, inhérentes à la nature même de chaque réactif, il apparaît clairement néanmoins que, dans les grandes lignes, l'hydrogène sulfuré provoque une altération expérimentale de **même tendance dynamique** que celle engendrée sous l'action de CO_2. L'expérience « sulfhydrique », malgré son caractère incomplet, confirme donc les principaux résultats obtenus au cours de l'essai « carbonique ».

B. — EXAMEN DES LESSIVATS D'ACCUMULATION

1. Nature des produits de néoformation

La concentration régulière des éléments exportés pendant l'altération sulfhydrique provoque très rapidement l'individualisation au sein du lessivat opalescent de deux sortes de particules de néogenèse :

— d'une part, des particules *noires* floconneuses qui, après agglomération, s'accumulent dans le fond du ballon.

— d'autre part, de fines particules *blanches* qui, plus généralement, se déposent sur l'ensemble des parois latérales du récipient.

On retrouve donc, pour l' essai « sulfhydrique », *l'hétérogénéité* qui déjà caractérisait le lessivat d'accumulation de l'expérience en présence de CO_2, de telle sorte qu'on a été amené à opérer de la même manière et à étudier séparément la phase liquide et le dépôt.

a) Résidu sec de la phase liquide

Le résidu sec, qui provient de l'évaporation à l'air *libre* du liquide surnageant (étuve à la température de 105°C), représente 77,5 p. 100 du lessivat global. Il a été étudié tout d'abord par les méthodes habituelles.

Les rayons X (tabl. 83) mettent ainsi en évidence un mélange de GYPSE $CaSO_4$, $2H_2O$ [réflexions (020), (121), (141), (002)...] et d'ANHYDRITE $CaSO_4$, [réflexions (020), (210), (103), (301)...] associés à de l'HÉMIHYDRATE $CaSO_4$, $1/2\ H_2O$ caractérisé par les raies à 3,00 Å — 2,81 Å — 2,72 Å — 2,285 Å... et à une

TABLEAU 83

Résidu sec de la phase liquide		GYPSE $CaSO_4$, $2H_2O$ (1)		ANHYDRITE $CaSO_4$ (1)		HÉMI-HYDRATE $CaSO_4$, $1/2\ H_2O$ (1)
d (Å)	Constituants	*d* (Å)	(hkl)	*d* (Å)	(hkl)	*d* (Å)
7,59	Gypse	7,56	020	3,498	020,002	6,07
6,01	S	4,27	$12\bar{1}$	2,849	210	3,50
4,27	Gypse	3,79	031	2,328	202	3,02
3,82	S	3,059	$14\bar{1}$	2,208	212	2,818
3,45	Anhydrite	2,867	002	2,183	103	2,728
3,16	S	2,679	022	2,086	113	2,352
3,05	Gypse	2,030	123	1,993	301	2,284
3,00	Hémihydrate	2,073	112	1,869	230	2,140
2,86	Gypse-Anhydrite	1,990	170	1,749	004	1,997
2,81	Hémihydrate	1,879	$14\bar{3}$			1,920
2,72	Hémihydrate					1,855
2,285	Hemihydrate					
2,17	Anhydrite					
2,13	Hémihydrate					
2,06	Gypse					
1,985	Gypse-Anhydrite					
1,91	Hemihydrate					
1,845	Hémihydrate					
1,661	S					

(1) D'après G. BROWN (1961).

petite quantité de SOUFRE [6,01 Å — 3,82 Å — 3,16 Å et 1,661 Å]. La présence de Gypse est en outre confirmée par sa déshydratation classique en deux étapes (perte de 3/2 molécules d'eau vers 130°C et de 1/2 molécule d'eau vers 170°C) qui apparaissent très nettement sur la courbe d'analyse thermique différentielle (fig. 33).

***

Ces premières investigations sur le lessivat du « Soxhlet-H_2S » font aussitôt ressortir deux faits inattendus :

1) la présence de sulfates alors que l'altération résulte d'une attaque sulfhydrique ;

2) la coexistence du sulfate de calcium cristallisé sous ses trois états classiques d'hydratation.

Aussi, des tests chimiques complémentaires, effectués sur la phase liquide des lessivats d'accumulation, se sont-ils avérés nécessaires pour tenter d'élucider chacun des points précédents :

α) Des recherches analytiques ont tout d'abord été entreprises à partir des

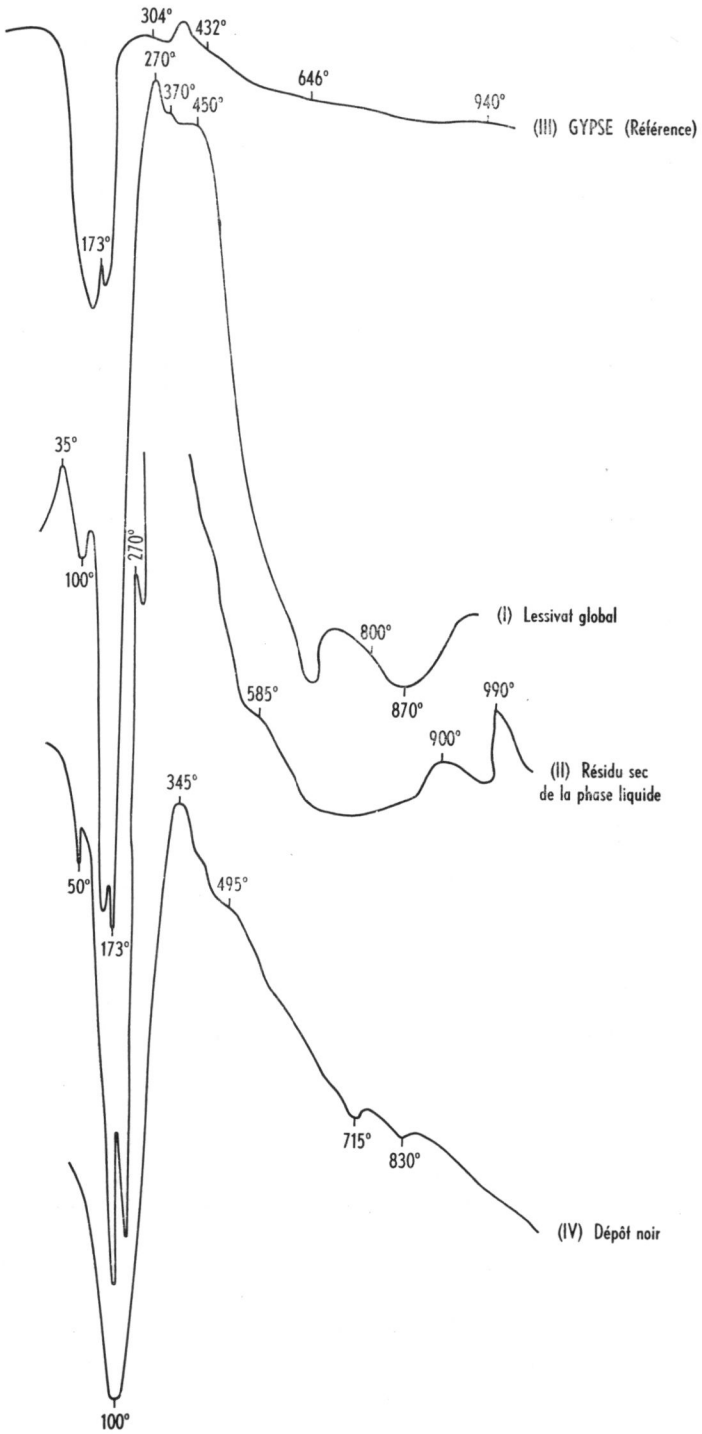

304°
432°
270°
370°
450°
646°
940°
(III) GYPSE (Référence)
173°
35°
100°
270°
800°
(I) Lessivat global
585°
870°
990°
900°
(II) Résidu sec
de la phase liquide
345°
50°
495°
173°
715°
830°
(IV) Dépôt noir
100°

FIG. 33

réactifs classiques [G. CHARLOT (1957)] pour déterminer la forme *réelle* sous laquelle se trouve le soufre dans le lessivat d'altération :

— Ainsi, l'addition de nitrate d'argent conduit instantanément à un précipité noir d'AgS, ce qui traduit bien *la présence de sulfure au sein du liquide originel.*

— A l'opposé, l'addition de chlorure de baryum en milieu acide ne provoque pas la formation d'un précipité blanc : *Il n'y a donc pas, pendant l'expérience, de sulfate dans les eaux de lessivage.* Mais, si on laisse évoluer le tube à essai *à l'air libre* durant une dizaine de minutes environ, un précipité blanc de $BaSO_4$ apparaît alors nettement.

L'ensemble des deux tests traduit donc bien l'existence originelle de **sulfures** *solubles et aisément oxydables* au sein du surnageant. Ce sont probablement, d'après les tables analytiques, des monosulfures de calcium, sodium, et potassium qui ne subissent pas d'hydrolyse et qui, en même temps, sont très oxydables à l'air avec formation successive de sulfite, hyposulfite et sulfate accompagnés d'un dépôt de soufre. [réaction (*d*) et (*e*)] (1).

$$4\,[SH]^- + 5O \rightarrow S_2O_3^{2-} + 2\,H_2O + 2\,S \qquad (d)$$

$$2\,S_2O_3^{2-} + 6O \rightarrow 3\,SO_4^{2-} + S \qquad (e)$$

La présence *simultanée* de soufre et de sulfates au sein du résidu sec obtenu par dessication de la phase liquide à l'air libre s'explique ainsi aisément.

***

D'un autre côté, on sait aujourd'hui que le monosulfure de calcium : Ca [SH] peut cristalliser en conditions aqueuses, dès que la concentration de la solution est suffisamment élevée [J. BÉNARD (1958)]. Or, et cela a été indiqué plus haut, de fines particules blanches ont nettement été remarquées à l'intérieur des ballons d'accumulation *au cours de* l'expérience ; il était donc intéressant de les identifier. Une étude analytique a permis ainsi d'établir que ces particules blanches néoformées ne contenaient chimiquement que du soufre et du calcium, qu'elles donnaient avec $AgNO_3$ la réaction caractéristique des sulfures et enfin, qu'après dessiccation, elles conduisaient aux spectres X des trois formes de sulfates de calcium.

On a donc été amené à penser que :

1) le calcium, qui est fortement éliminé au cours de la décomposition sous forme de $Ca[SH]_2$, peut, à partir d'une certaine concentration, partiellement précipiter *au sein même du lessivat d'accumulation.*

2) La dessication à l'air libre du précipité suffit à oxyder les sulfures en sulfates.

(1) C'est ce qui se passe dans le milieu naturel pour les sources minérales sulfureuses. A titre d'exemple, on peut donner la répartition centésimale du résidu sec de la source d'Olette (Pyrénées-Orientales) [E. WILM, (1887), F. W. CLARKE (1924)].

Sulfures S	3,38
Hyposulfites S_2O_3	4,81
Sulfates SO_4	7,28
Na	26,09
K	2,00
Ca	1,01
CO_3	12,14
Cl	4,38
SiO_2	38,91
	100,00

***

En définitive, l'ensemble des tests chimiques appliqué d'une part au liquide surnageant, d'autre part au dépôt blanc, aboutit ainsi à un *même* résultat, à savoir que l'apparition des sulfates dans les lessivats n'est pas un phénomène originel de l'altération expérimentale mais qu'elle résulte tout simplement de l'**oxydation secondaire** que subissent les monosulfures alcalins et calciques lessivés au cours de la dessiccation *à l'air libre*.

β) En ce qui concerne la présence simultanée dans le résidu sec du sulfate de calcium cristallisé sous les trois états d'hydratation, il faut noter tout d'abord que la dessiccation du liquide surnageant a été réalisée habituellement à 105°C. Or, on sait que la température joue un grand rôle non seulement dans les transformations entre phases solides : GYPSE — HÉMIHYDRATE — ANHYDRITE, mais encore dans les réactions d'équilibre en présence de solutions saturées. Ainsi, d'après VAN' T HOFF, l'apparition d'Anhydrite peut se faire au sein de l'eau à partir de 60°C (1) et, en présence de solutions complexes (ce qui est le cas ici), à partir de 25°C.

C'est ce que nous avons pu vérifier au cours des dessiccations ultérieures effectuées à plus basses températures (exactement à 78°C et 30°C) puisque, là encore, le mélange des trois formes cristallisées a été effectivement obtenu.

L'apparition de l'Hémihydrate et de l'Anhydrite dans les résidus secs de l' « expérience-H_2S » ne semble donc pas résulter de la déshydratation partielle ou totale du Gypse pendant la dessiccation habituelle à 105°C, mais correspond plutôt à un état d'équilibre bien déterminé qui se réalise entre les différentes phases au cours de l'évaporation.

***

En conclusion, l'étude de la phase liquide du lessivat d'accumulation montre essentiellement que :

1) l'élimination expérimentale du calcium et des alcalins en atmosphère d'hydrogène sulfuré se fait sous la forme de monosulfures *solubles*.

2) L'aération de la solution de lessivage provoque l'oxydation rapide de ces derniers composés avec formation corrélative de sulfates et dépôt de SOUFRE.

3) La dessiccation de la solution ainsi oxydée conduit alors à la cristallisation de sulfate de calcium qui apparaît simultanément sous les trois formes de GYPSE, HEMIHYDRATE et ANHYDRITE.

b) DÉPÔT NOIR

La récupération du dépôt noir, qui s'est individualisé dans le ballon au cours de l'essai, a été extrêmement malaisée par suite de la présence simultanée des petites particules blanches dont il vient d'être question dans le paragraphe précédent (vide supra p. 286). La séparation des deux phases par décantations successives a été néan-

(1) T. TORIUMI et R. HARA (1934) [d'après P. LAFFITTE (1952)] ont même été amenés par leurs travaux à abaisser cette température d'équilibre à 40°C.

moins tentée mais s'est révélée assez inefficace. Aussi, c'est un produit noir encore impur (1) qui, après dessiccation à 105°C, a finalement été soumis aux investigations chimiques et minéralogiques habituelles.

***

Un certain nombre de minéraux ont été mis en évidence : [fig. 35 — Fig. 33, (courbe IV) — fig. 34 (courbe II).]

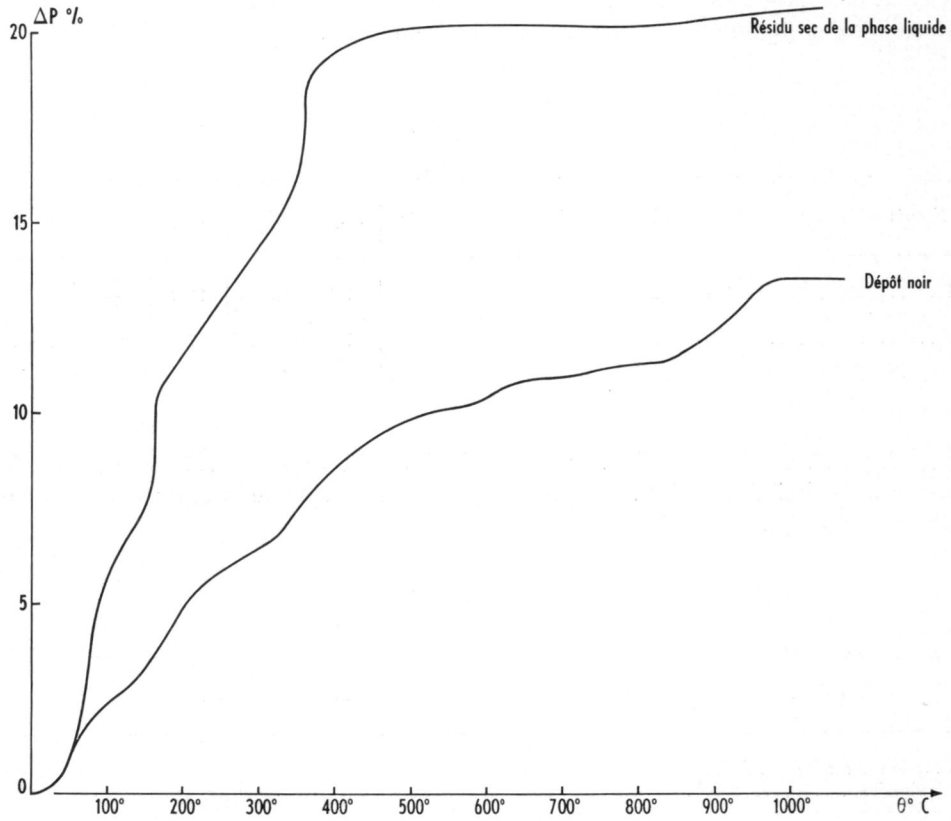


FIG. 34

α) Tout d'abord, une **Smectite** trioctaédrique caractérisée au moyen des rayons X (spectre normal — test au glycérol — chauffage à 500°C) par les réflexions (001) à 15,5 Å — (02, 11) à 4,47 Å — (20, 13) à 2,58 Å et enfin (06, 33) à 1,517 Å, à côté de laquelle on note quelques minéraux primaires du Granite : quartz, biotite et feldspaths.

β) Ensuite, du sulfate de calcium cristallisé sous les trois formes : GYPSE (7,65 Å — 4,12 Å — 2,05 Å), HÉMIHYDRATE (3,00 Å — 2,81 Å) et ANHYDRITE (3,45 Å — 2,28 Å — 2,15 Å).

(1) Produit non magnétique : la susceptibilité magnétique χ est en effet de 25.10^{-6} u.e.m. CGS/g.

γ) enfin, une petite quantité de SOUFRE natif [6,06 Å — 3,82 Å...]

L'analyse chimique, qui a été effectuée sur le produit déshydraté (tabl. 84), a permis alors d'établir la constitution minéralogique globale du dépôt noir :

Si l'on dispose tout d'abord l'ensemble du soufre dosé sous forme de SO_3, on arrive à un total général de 103,8 [ligne (1)], ce qui est excessif. Mais on peut évaluer la quantité maximum d'ions SO_3 présents dans le résidu sec en englobant par exemple toute la chaux (5,3 p. 100) sous forme de sulfate $CaSO_4$. En opérant ainsi, on trouve 7,6 p. 100 de SO_3 combiné et il reste un excès d'ions SO_3 qu'on ramène naturellement à l'état de soufre libre (2,1 p. 100). Le total général corrigé s'abaisse dans ces conditions à 100,2 [ligne (2)] et devient alors vraisemblable.

TABLEAU 84

Numéros des lignes	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SO_3	S	Total
1	67,3	2,8	10,4	3,4	5,3	1,3	traces	13,2	—	103,8
2	67,3	2,8	10,4	3,4	5,3	1,3	traces	7,6	2,1	100,2

A partir de là, on utilise la méthode indiquée précédemment lors de cas expérimentaux similaires (cf. p. 174 et p. 273) pour établir le bilan minéralogique global (tabl. 85).

TABLEAU 85

Constituants	(%)	Formule générale
Fraction amorphe et minéraux primaires	49,5	$[Si_{3,75}Al_{0,25}]\ O_8Na_{0,25}$
Stévensite	35,5	$Si_4O_{11}\ [Mg_{0,95}Fe^{II}_{1,75}]\ Na_{0,6}$
Gypse-Hémihydrate-Anhydrite	13,0	$CaSO_4$
Soufre libre	2,0	S

En définitive, si l'on exclut les quelques éléments primaires qui, comme dans le cas de l'expérience carbonique, ont été entraînés mécaniquement dans les ballons lors des siphonages répétés, le dépôt noir du lessivat d'accumulation est essentiellement constitué par des minéraux de *néoformation* (*) [Argile ferrifère du genre Stévensite — Sulfates de Calcium — Soufre] ,qui sont de ce fait de type SÉDIMENTO-

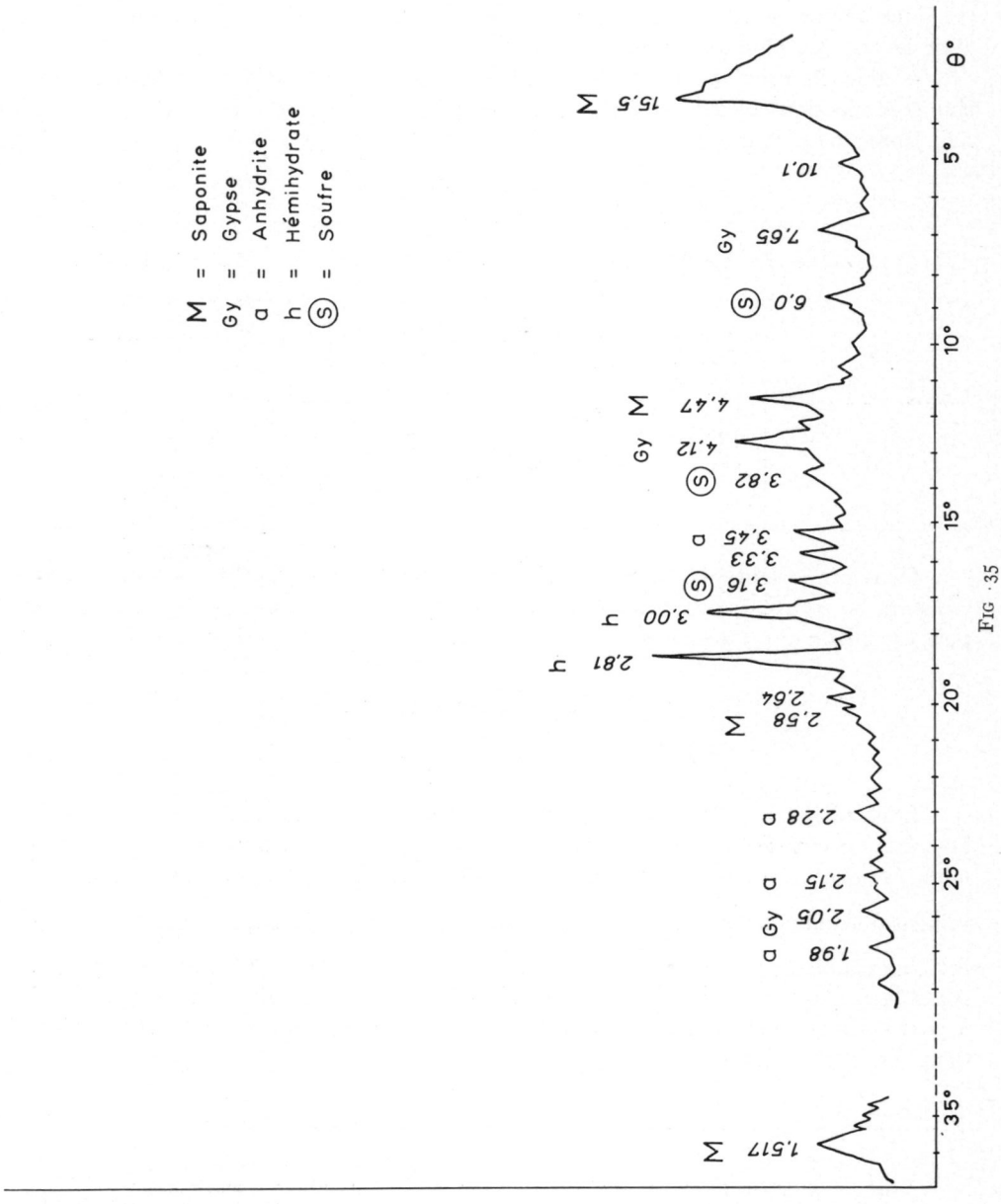

M = Saponite
Gy = Gypse
a = Anhydrite
h = Hémihydrate
(S) = Soufre
15,5 M
10,1
7,65 Gy
6,0 (S)
4,47 M
4,12 Gy
3,82 (S)
3,45 a
3,33
3,16 (S)
3,00 h
2,81 h
2,64
2,58 M
2,28 a
2,15 a
2,05 Gy a
1,98 a
1,517 M
35°
25°
20°
15°
10°
5°
θ°

FIG. 35

LOGIQUE. Mais il faut noter toutefois que, du point de vue génétique, ces minéraux peuvent être rangés dans deux catégories bien différentes (tabl. 86) :

— soit en effet, ils se sont édifiés *directement* au sein d'une atmosphère réductrice due à la présence de gaz sulfhydrique et n'ont pas évolué lors de l'évaporation : c'est le cas des **phyllites ferromagnésiennes.**

— soit, ils proviennent d'une transformation des composés initiaux, consécutive aux réactions d'oxydation qui ont pris naissance au cours de la dessiccation à l'air libre : c'est le cas des SULFATES DE CALCIUM et du SOUFRE natif.

TABLEAU 86

Phases successives	Conditions de Genèse	Dépôt noir	Particules blanches
I	Composés édifiés dans l'ambiance *sulfhydrique* du ballon	Phyllite (Ferrostévensite)	Monosulfures de Calcium
II	Minéraux obtenus après évaporation à l'air libre (*oxydation*)	Phyllite (Ferrostévensite)	Gypse Hemihydrate Anhydrite Soufre

Dans ces conditions, la paragenèse expérimentale : « Phyllite — Sulfates de Calcium — Soufre », qui caractérise le lessivat d'accumulation de l'essai-H_2S, ne peut en aucun cas être considérée comme typiquement *originelle.*

2. Conséquences génétiques

a) Genèse des Phyllites (2e élément)

L'altération « sulfhydrique », qui favorise (encore plus nettement que dans l'essai antérieur) l'élimination des cations et notamment du fer, magnésium et calcium *par rapport à la silice* (vide supra, p. 285), conduit donc de la même façon à un milieu d'accumulation de type « basique », dans lequel le rapport $\frac{SiO_2}{MgO + FeO_n}$ est convenablement équilibré (tabl. 87). Ce dernier prend en effet la valeur de 6,1. Aussi la cristallisation de la **Stévensite** qui s'effectue dans le ballon de concentration à partir des *seuls* éléments lessivés a-t-elle été spontanée comme dans le cas précédent (cf. tabl. 80).

TABLEAU 87

Essai	$\frac{SiO_2}{[(Fe^{II}Fe^{III})On + MgO]}$	État d'oxydo-réduction	Valence du fer	pH	Nature de la Smectite engendrée	Couleur du dépôt
Dépôt du ballon « sulfhydrique »	6,1	Milieu réducteur	Fe^{II}	8,3	Ferrostevensite	Noire

L'expérience sulfhydrique, qui met une fois de plus l'accent sur le rôle majeur du rapport $\frac{SiO_2}{\text{cations structuraux}}$ au sein du milieu de néogenèse, confirme donc entièrement les résultats antérieurs relatifs aux conditions générales de formation des phyllites argileuses dans les bassins de type sédimentologique (cf. p. 278).

b) Genèse du Gypse et des sulfates de calcium cristallisés

Nous avons vu que l'élimination de l'ion Ca, élément le plus exporté de l'altération sulfhydrique, se faisait *pendant l'essai* sous forme de monosulfure, qui s'accumule ainsi régulièrement dans le lessivat expérimental et peut même commencer à précipiter. Mais ce n'est que **postérieurement**, lors de *l'aération* du ballon, que l'on constate l'apparition des ions sulfates et la cristallisation de Gypse, Hémihydrate et Anhydrite.

Les sulfates de calcium cristallisés ne s'individualisent donc pas, tant que le milieu d'accumulation reste réducteur ou au moins non-oxydant (tabl. 86) ce qui veut dire que dans cet essai, leur formation est de type **diagénétique** (*) avec deux étapes bien distinctes :

1) Formation du sulfure de calcium dans le ballon en même temps que s'édifie le silicate phylliteux (Ferrostévensite) [Phase réductrice].

2) Évolution *sur place* du sulfure par suite de l'aération, avec apparition consécutive de Gypse, Hemihydrate et Anhydrite au sein même du « sédiment expérimental » [Phase oxydante].

***

Dans le milieu naturel, on peut avoir une représentation assez fidèle du lessivat sulfhydrique expérimental en considérant par exemple les *eaux minérales de type* **sulfuré calcique**. Le tableau 88, qui rassemble un certain nombre de données sur

TABLEAU 88

Sources sulfureuses	Teneur en sulfure de calcium	
	mg/litre	% du résidu sec
Lessivat expérimental	0,124 (p. 100 g de Granite)	10,8
Salies-de-Salat (Haute-Garonne)	113,5	6,4
Pierrefonds (Oise)	15,0	4,6
Enghien-les-Bains (Seine-et-Oise)	29,0	3,2
Gazost (Hautes-Pyrénées) Grande Source	22,0	—
Montmirail (Marne)	39,0	1,7
Montbrun-les-Bains (Drôme)	19,4	0,75

quelques sources sulfureuses caractéristiques de la France [E. JACQUOT et E. WILM (1894)], montre en effet que la comparaison envisagée peut être considérée comme valable.

D'ailleurs, la boue déposée à la sortie des eaux à Montbrun-les-Bains (Drôme) par exemple (donc après contact avec l'air), a fait l'objet d'une analyse chimique totale [E. JACQUOT et E. WILM (1894)] qu'il est très intéressant de rapprocher de

TABLEAU 89

Éléments	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	CO_2	SO_3	S	Mat. org. P_2O_5	Total
Boue de Montbrun-les-Bains	39,30	2,10	3,56	1,20	18,20	—	—	7,60	14,80	5,50	7,20	99,46
Dépôt expérimental global	38,3	1,6	3,9	2,2	8,0	3,5	1,6	—	40,9		—	100,0

celle du lessivat *global* sulfhydrique, tant la similitude est grande entre les produits engendrés dans les conditions naturelles et artificielles (tabl. 89).

Il devient alors raisonnable de penser que la formation du sulfate de chaux à la surface du Globe puisse, dans un certain nombre de cas, résulter d'une simple oxydation de solutions sulfhydriques diverses, plus ou moins chargées en calcium.

c) GENÈSE DU SOUFRE NATIF

Nous avons vu antérieurement [réactions (*d*) et (*e*) p. 289] que l'apparition de Soufre *libre* au sein du « sédiment expérimental » résultait (comme d'ailleurs la formation des sulfates calciques) de *l'oxydation* des sulfures solubles et principalement du sulfure de calcium. La réaction mise en jeu s'écrit donc globalement de la façon suivante :

$$2\,[SH]^- + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + S + H_2O \qquad (f)$$

ou encore :

$$Ca\,[SH]_2 + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow CaSO_4 + S + H_2O \qquad (f')$$

Or, la coexistence soufre natif-sulfate de calcium est une des caractéristiques des gisements *sédimentaires* de soufre (Solfares). Ceux-ci, en effet, apparaissent généralement sous la forme de niveaux *terreux* qui sont constitués par des argiles gypsifères grises ou versicolores, **imprégnées** de soufre libre en particules, nodules ou lits, et qui alternent régulièrement avec des schistes bitumineux. C'est le cas des gisements de l'Oligocène: Midi de la France (Malvesi ou Apt : 10 à 20 p. 100 de S libre)

[J. ESTIVAL et D. SCHNEEGANS (1935)], du Miocène : Sicile [W. H. TWENHOFEL (1950)] ou du Pontien (Gessososolfifera du Sud de l'Italie).

L'analogie semble donc assez grande entre le produit soufré expérimental et les niveaux solfifères diffus des séries géologiques. Dans ces conditions, pour comprendre

TABLEAU 90

Teneur en éléments soufrés (%)	Expérience	Dépôt actuel	Niveau géologique
	Dépôt noir du ballon-récepteur (%)	Boue récupérée à la sortie des eaux sulfureuses de Montbrun (Drôme) (%)	Argile gypsifère et solfifère de Malvesi (Oligocène) (%)
S libre.....	2,1	5,5	10-20
$CaSO_4$.....	12,9	25,0	(non det.)

la genèse de ces derniers, il apparaît maintenant raisonnable de faire appel à l'oxydation *brutale* des composés sulfhydriques d'un niveau réducteur, composés qui peuvent d'ailleurs résulter, soit de fermentations anaérobies produites *in situ*, soit de l'arrivée dans le bassin d'eaux minérales d'origine *sulfureuse* (tabl. 90).

Conclusions

Le dépôt complexe de *néogenèse* « Argile noire-Gypse-Soufre » se présente ainsi, d'après les données expérimentales, comme une formation de type diagénétique :

— la première phase se produit en milieu sulfhydrique réducteur avec édification de **Ferrophyllite** au sein du ballon de concentration.

— la deuxième, par contre, consécutive à l'aération du milieu, est de type oxydant et conduit à l'individualisation *simultanée* de GYPSE et de SOUFRE, sans influencer la nature du silicate argileux formé antérieurement (fer ferreux et couleur noire).

Il semble donc, grâce aux études de laboratoire effectuées en présence d'H_2S, qu'on dispose maintenant de quelques éléments supplémentaires, pour préciser les conditions de la genèse des argiles noires gypsifères et solfifères, qui ont eu un si grand développement au cours de certaines périodes de l'histoire géologique du Globe terrestre.

***

II. — ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE

INTRODUCTION

L'existence d'acides organiques à la surface du Globe est liée, dans la plupart des cas, à la décomposition des matières organiques qui résultent de l'accumulation sur le sol des résidus de la végétation (1). Leur apparition n'est cependant pas généralisée ; elle exige, bien au contraire, la présence de conditions climatiques déterminées, qu'il semble utile de préciser brièvement. *Grosso modo* en effet, trois éventualités peuvent se présenter : [E. C. MOHR (1944), S. HÉNIN, G. MONNIER et L. TURC (1959), Ph. DUCHAUFOUR (1960), K. H. TAN et J. VAN SCHUYLENBORG (1961), G. BACHELIER (1963)...]

1) Dans les conditions de température élevée et d'humidité forte et continue (cas des régions tropicales), la matière végétale subit une destruction brutale [1,3 p.100 par jour, d'après P. H. NYE (1961)] par **minéralisation** (*). La dégradation se traduit donc essentiellement par une *abondante libération de gaz carbonique.*

2) A l'opposé, en milieu froid et très peu aéré, l'évolution est extrêmement lente ; les résidus organiques s'accumulent en conservant longtemps leurs formes. Il y a ainsi apparition de TOURBE ou de LIGNITE.

3) Enfin, entre les deux extrêmes, en milieu plus ou moins aéré, la décomposition des litières végétales se fait par l'intermédiaire de produits transitoires à caractère acide et de poids moléculaire variable (HUMUS) ; en régions froides (zones boréales), ce sont avant tout des produits « légers » à caractère nettement *acidifiant* (**acides carboxyliques** ou **phénoliques** solubles), alors que dans les domaines tempérés, on a plutôt affaire à des composés de poids moléculaire plus élevé caractérisés essentiellement par un fort pouvoir complexant.

***

Ainsi, la formation d'acides organiques apparaît comme un des mécanisme importants de l'évolution des résidus végétaux à la surface du Globe. Dans ces conditions, il était alors normal d'envisager, au moins succinctement, le rôle de ces derniers dans l'altération chimique des roches, ne serait-ce d'ailleurs que pour établir un point de comparaison par rapport à l'action de l'anhydride carbonique qui a été examinée antérieurement (chapitre V).

Mais il était intéressant aussi d'essayer de vérifier une série d'hypothèses contradictoires qui ont été formulées depuis longtemps au sujet du rôle primordial que certains acides organiques peuvent jouer dans des processus pedogénétiques bien déterminés, tels que la Latéritisation et la Podzolisation (*).

(1) On peut en noter au sein d'eaux thermominérales [Acides acétique et formique, par exemple, dans les eaux de Bruckenau en Bavière], mais le cas est assez rare.

C'est ainsi que C. H. Behre (1932), constatant la superposition régulière lignite-bauxite dans un certain nombre de gisements d'aluminium, attribua la formation des niveaux de kaolinite et d'hydroxydes d'alumine dans le milieu naturel à l'action d'acides organiques engendrés au sein de vastes marais. F. W. Freise (1935) suggéra même que, sous forêt dense équatoriale, l'agent essentiel de la Latéritisation était constitué par de l'acide lactique. Mais, toutes ces hypothèses n'ont eu aucun écho car les études de J. S. Joffe (1936) et de E. C. Mohr (1944) en particulier, ont incontestablement montré que le rôle des acides organiques est plutôt mineur dans les régions tropicales, tant la destruction des résidus végétaux peut être complète et rapide sous de tels climats (vide supra).

Dans le même temps, certains pédologues qui s'intéressaient plus spécialement aux Podzols ont été amenés, pour expliquer le lessivage des sesquioxydes, à envisager l'action d'acides organiques de type carboxylique ou phénolique [R. L. Starkey et H. O. Halvorson (1927) ; H. T. Jones et J. S. Wilco (1929) ; P. H. Gallagher (1942) ; E. M. Bastisse (1945)...] Mais ce fut V. R. Williams (1926-1942) qui, le premier (et contrairement aux idées de K. K. Gedroiz) attribua l'altération « podzolique » à la mise en œuvre d'acides « créniques » provenant de la dégradation des litières organiques en milieu boréal. C'est cette opinion qui est, de nos jours, généralement admise en Pédologie, notamment depuis les travaux expérimentaux de R. Bétrémieux (1951), C. Bloomfield (1952) et P. Lossaint (1959).

A. — CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Le choix de l'acide organique à utiliser dans les essais s'est finalement porté sur l'acide acétique CH_3COOH, qui représente le type parfait des acides carboxyliques. Son pK, qui est de 4,8, en fait tout d'abord un acide relativement fort par rapport aux réactifs mis en œuvre précédemment [$pK_1(CO_2) = 6,4 - pK_1(H_2S) = 7,1$]. En outre, sa nature *volatile* facilite son utilisation expérimentale, surtout si l'on tient à conserver le dispositif Soxhlet habituel (1). C'est même là une des caractéristiques essentielles du réactif, puisqu'elle va permettre de procéder à un certain nombre de comparaisons entre les diverses expériences effectuées *en présence de conditions hydrodynamiques et thermiques* **identiques**.

***

Le ballon du Soxhlet a été rempli tout d'abord par 300 cm³ d'eau permutée et 10 cm³ d'acide acétique pur de façon que le pH initial du liquide soit de l'ordre de 2. Dans ces conditions, la vapeur d'eau, qui s'élève vers les parties supérieures lorsqu'on met l'appareil en circuit, entraîne toujours une certaine quantité d'acide acétique. Après condensation à l'intérieur du réfrigérant, la liqueur d'altération qui s'écoule dans l'extracteur est alors représentée par une solution acétique dont le pH, contrôlé à plusieurs reprises, oscille autour de 2,5 (solution molaire).

(1) La pression de vapeur de l'acide acétique à 90°C est de 400 mm [C. D. Hodgmann (1955)].

C'est ainsi qu'en utilisant le dispositif habituel (figure 36), on est arrivé à provoquer la décomposition expérimentale des matériaux en milieu nettement acide.

Par contre, et c'est là où cet essai diffère des expériences antérieures, l'accumulation des éléments extraits dans l'altération des zones supérieures par la solution acétique, ne se réalise pas en eau pure mais *dans un milieu fortement acétique* (fig.36). Les conditions générales de la concentration de type « sédimentologique » nous sont

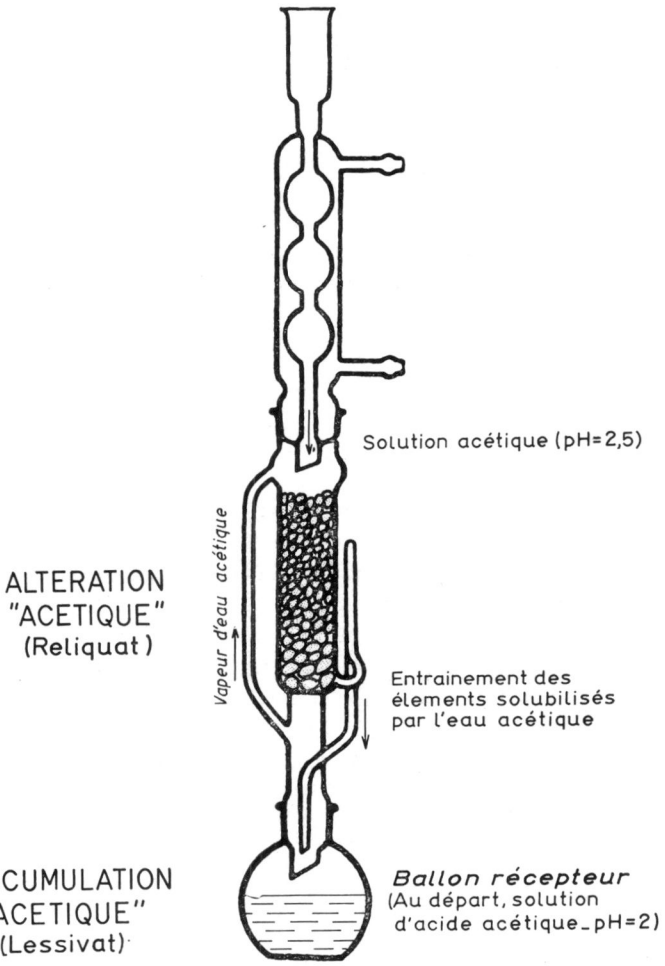


FIG. 36

donc ici imposées. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes, dans ce cas, consacrés plus particulièrement à l'étude de la dynamique géochimique de la décomposition.

Enfin, l'essai acétique qui, pour les recherches présentes, constitue une simple expérience de complément, n'a été réalisé qu'avec un *seul* type de roche. Nous avons conservé alors le principe général adopté dans cette expérimentation qui consiste à toujours nous placer dans les conditions qui semblent à première vue les plus dé-

favorables : c'est donc la roche la plus riche en cations basiques, c'est-à-dire le BASALTE, qui a été retenue pour cette expérience d'altération en milieu nettement acide (400 grammes en fragments taillés à la dimension habituelle).

***

Ainsi, l'essai acétique comporte essentiellement l'étude de l'évolution expérimentale d'une roche basaltique sous l'action d'un lessivage continu de type **acide** (pH = 2,5) et en milieu *aéré*, en présence de conditions thermiques, hydrodynamiques et granulométriques analogues à celles utilisées dans les essais antérieurs « carbonique » et « sulfhydrique » (cf. p. 249 et 283).

B. — CARACTÈRES GÉNÉRAUX DE LA DÉCOMPOSITION

L'altération du Basalte par l'eau acétique débute si brutalement, lors de la mise en circuit de l'appareil, que le liquide du ballon devient rapidement opalescent et prend même une belle coloration *ocre-rouge*. Le lessivage des éléments originels de

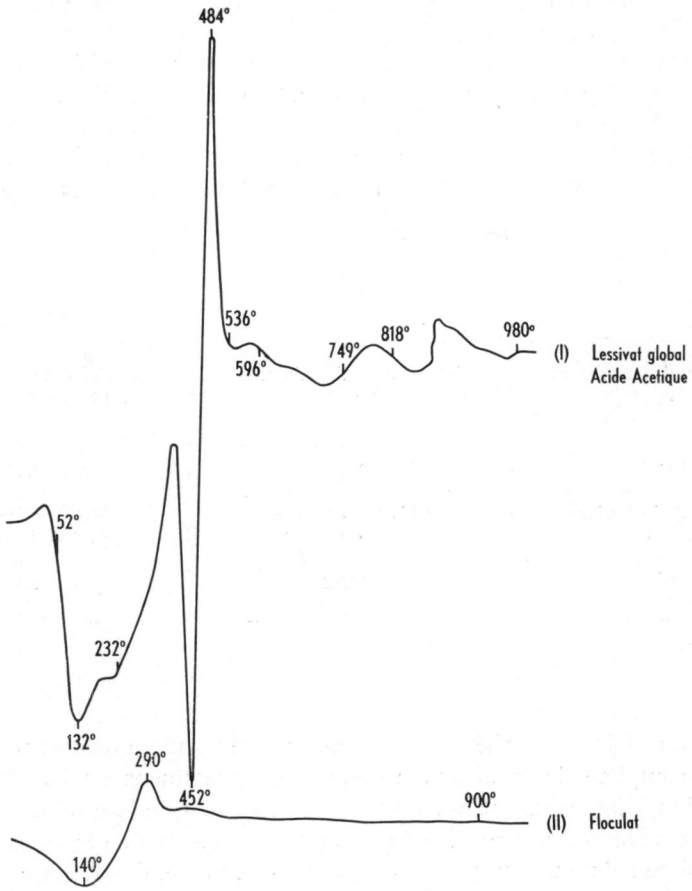


FIG. 37

la roche sous forme de sels acétiques semble donc très intense dans cet essai. Aussi, avons-nous été conduit à arrêter l'expérience assez vite, exactement après 30 litres d'épuisement par la solution acide ; à cet instant, en effet, la quantité totale d'éléments exportés était largement suffisante pour permettre une étude chimique complète du lessivat expérimental.

Au moment de l'arrêt, l'aspect des fragments de Basalte était inchangé, ce qui n'est pas surprenant étant donné la brièveté de l'essai. Il n'a donc été procédé à aucun examen sur les matériaux pétrographiques mis en expérience.

Par contre, plusieurs investigations ont été réalisées sur le lessivat : celui-ci se présente tout d'abord sous la forme d'un liquide trouble et de couleur rouille dont le pH final est de 4,8 (alors qu'au départ, le pH du ballon était de 2).

De plus, son aspect général est très semblable à celui qui caractérise habituellement les précipités d'hydrates ferriques. Or, on sait que les sels acétiques, notamment ceux du fer, de l'aluminium et du chrome sont assez peu stables et qu'ils sont même détruits à chaud avec formation d'acétates basiques, puis finalement précipitation des hydroxydes correspondants [G. CHARLOT (1957)]. C'est très probablement ce qui s'est produit dans cette expérience où le milieu d'accumulation des composés acétiques lessivés était maintenu en permanence à l'ébullition. Mais cela n'apparaît pas si l'on se contente d'examiner le lessivat global desséché par l'intermédiaire des méthodes minéralogiques habituelles : Rayons X — Analyse thermique différentielle [fig. 37 (courbe I)] — Thermogravimétrie (fig. 38). Par contre, l'analyse thermique effectuée sur le seul floculat ocre-rouge, préalablement lavé par centrifugation et ainsi débarrassé de l'acide acétique en excès et des composés solubles, montre nettement un début d'individualisation d'**hydrates de sesquioydes** [fig. 37 (courbe II)].

TABLEAU 91

Poids de Basalte au départ (g)	Intensité de l'élimination (mg/l)	Intensité de l'élimination p. 100 de Basalte (mg/l)
400	350	87,50
Volume total du lessivage (litres)	**Poids total lessivé (g)**	**Taux de lessivage p. 100 de Basalte**
30	10,52	2,6

Le lessivat global desséché à 105°C a été ensuite porté au four pour obtenir une destruction complète des radicaux acétiques et notamment de l'acide en excès. 40,5 p. 100 du résidu initial ont ainsi été perdus au cours de la calcination (fig. 38). Le produit rouille restant représente alors 10,520 g. (tabl. 91) et correspond à une intensité de l'élimination, pour 100 grammes de roche, de *87,5 mg/l.* C'est là un chiffre *considérable,* puisqu'il est *30 fois plus élevé* que celui obtenu dans les mêmes

conditions thermiques et hydrodynamiques pour les essais à l'eau pure ou à l'eau carbonique (cf. tabl. 69).

L'acide acétique peut donc, dès à présent, être considéré comme un réactif particulièrement **agressif** *et comme un agent de décomposition chimique spécialement* **actif**.

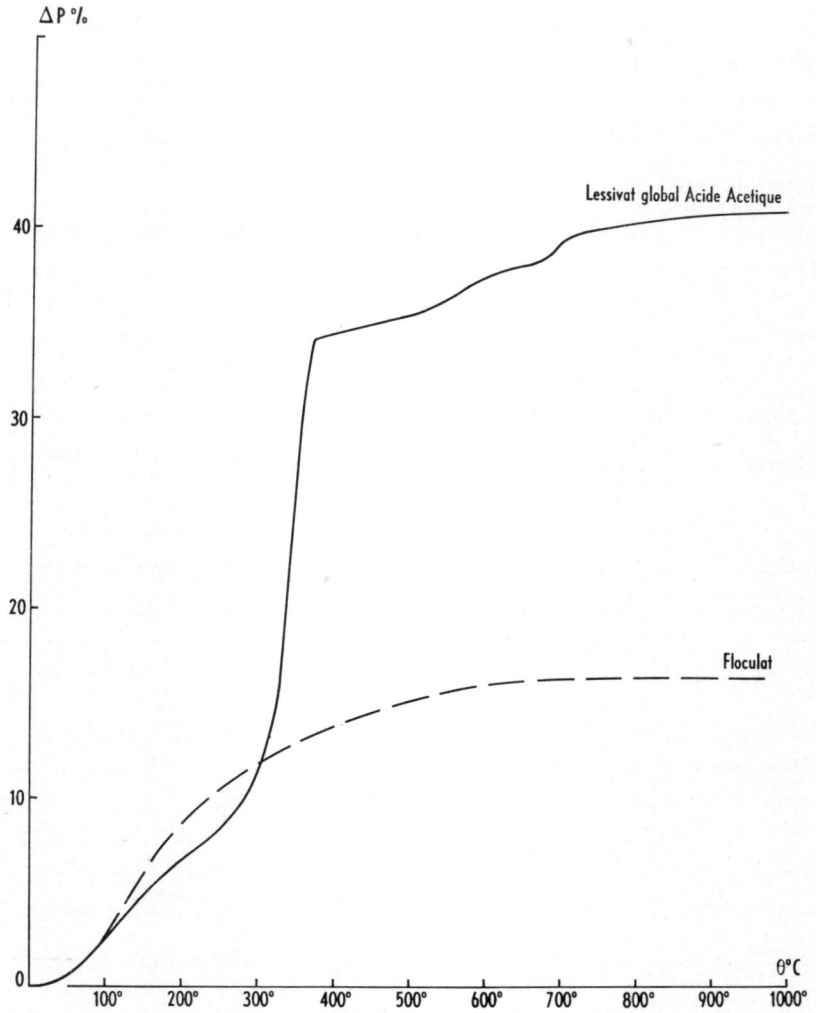


FIG. 38

C. — DYNAMIQUE DE L'ALTÉRATION ACÉTIQUE

L'analyse chimique du lessivat global permet de préciser d'autant mieux le comportement dynamique de chaque élément au cours de ce type d'évolution expé-

rimentale (tabl. 92), que l'on peut immédiatement procéder à de brèves comparaisons avec les résultats obtenus dans les autres essais à caractère acide et en particulier avec ceux de l'expérience-CO_2 (tabl. 93, 94 et 95).

TABLEAU 92

Éléments	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total
Lessivat global (%) ...	45,5	21,4	6,8	10,0	7,9	5,9	2,5	100,0
Composition du litre de lessivage p. 100 de roche (mg/l)	39,82	18,71	5,75	8,93	6,92	5,17	2,18	87,50

TABLEAU 93

Essais sur Basalte	Intensité d'élimination (γ/l)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
Essai acétique	87 500	39 820	18 710	5 750	8 930	6 920	5 170	2 180
Essai carbonique	3 000	1 878	75	204	249	390	123	81
$\frac{Q \text{ acétique}}{Q\ C_2O}$ (1)	29,2	21	*250*	28	36	18	42	27

(1) Même volume d'écoulement et 100 de roche.

TABLEAU 94

Essais sur Basalte	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total
Essai acétique	45,5	21,4	6,8	10,0	7,9	5,9	2,5	100,0
Essai carbonique	62,6	2,5	6,8	8,3	13,0	4,1	2,7	100,0
$\frac{Q \text{ acétique}}{Q\ CO_2}$ (1)	0,7	*8,5*	1	1,2	0,6	1,4	0,9	1

(1) Pour 100 de matière lessivée dans les deux cas.

De l'ensemble des données analytiques reproduites dans le tableau 92, il résulte tout d'abord que : **tous** les *éléments chimiques de la roche initiale subissent, au cours de l'altération acétique, un lessivage caractérisé,* bien que ce dernier soit plus ou moins important suivant les éléments considérés.

TABLEAU 95

Paramètres moléculaires des Lessivats	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3}$ (1)	$\frac{SiO_2}{Bases}$ (2)
Essai acétique	2,1	17,9	1,45
Essai-CO_2	42,5	14,4	1,95
$\frac{PM\ «\ CO_2\ »}{PM «\ acétique\ »}$ (*)	20	0,8	1,3

(*) Rapport de chacun des éléments ou groupe d'éléments pour une quantité moléculaire de silice identique. Ex : $\frac{\text{Mol. } Al_2O_3 «\ \text{acétique}\ »}{\text{Mol. } Al_2O_3 «\ CO_2\ »}$

(1) Fe_2O_3 total pour l'essai-CO_2.

(2) $\frac{SiO_2}{Bases}$ du Basalte initial = 1,55.

C'est là un fait *capital* du point de vue pédologique, surtout si on le considère par rapport aux expériences antérieures où jusqu'alors nous avions *toujours* obtenu une certaine accumulation (partielle ou totale) d'un ou plusieurs cations (Fe — Al), au sein du Reliquat d'altération.

Il reste donc maintenant à préciser ce nouvel état des choses et à examiner en particulier le comportement dynamique des éléments fondamentaux, c'est-à-dire de l'aluminium, du fer et de la silice.

a) Lessivage de l'aluminium

L'aluminium est, en valeur absolue, 250 fois plus exporté que dans l'essai carbonique (tabl. 93). Mais, c'est aussi, de tous les éléments cardinaux, celui qui, *en valeur relative,* est le plus nettement lessivé. Le tableau 94 montre en effet que, pour une extraction globale identique, la valeur du quotient passe à *8,5* en ce qui concerne Al, alors qu'elle oscille dans un domaine très étroit (0,6 — 1,4) pour l'ensemble des autres éléments. Enfin, si l'on étudie la variation du paramètre moléculaire SiO_2/Al_2O_3 dans le lessivat (tabl. 95) on constate que, pour une élimination de silice identique, la quantité moléculaire d'alumine exportée par la solution acétique est 20 fois supérieure à celle déplacée en présence de CO_2.

L'acide acétique provoque donc un *lessivage intense* de l'aluminium, si intense même, qu'au cours de la décomposition, cet élément semble devoir être éliminé **rapidement** et **dans sa totalité** des matériaux initiaux.

b) Lessivage du fer

Si l'exportation du fer a été globalement intensifiée (tabl. 93), elle n'a point cependant été favorisée par rapport à celle de la silice et des cations basiques (tabl. 94 et 95). Dans ces conditions, l'élimination relative du fer vis-à-vis de ces éléments n'a pas été plus importante que celle obtenue dans l'essai en présence de CO_2 où le fer subissait déjà une notable exportation.

c) Lessivage de la silice

En présence d'eau acétique à pH = 2,5, la silice est fortement exportée (tabl. 92) et son élimination a même été intensifiée par rapport aux essais antérieurs (eau pure et eau carbonique) (tabl. 93). On peut donc noter en passant que la solubilisation de SiO_2 ne diminue pas lorsque le milieu devient plus acide.

Par contre, *en valeur relative,* la silice est un peu moins éliminée que dans l'expérience-CO_2 (tabl. 94). Le paramètre moléculaire SiO_2/cations basiques tombe à 1,45 (tabl. 95) et devient alors inférieur à l'indice R du Basalte originel (1,55). La quantité moléculaire de silice exportée *par rapport aux bases* est ainsi *1,3* fois moins importante que dans l'essai carbonique et même *2,4* fois moins intense qu'en présence d'eau pure.

Il résulte donc de cet ensemble de données, que *si la silice est fortement extraite et lessivée, même en milieu acide, elle est néanmoins,* **relativement** *d'une part aux sesquioxydes et d'autre part aux cations basiques,* **beaucoup moins éliminée dans ce cas.** Or, comme elle constitue de loin l'élément *prédominant* des roches silicatées, il semble normal dans de telles conditions, qu'une *altération organique de type nettement acide conduise, après élimination progressive de* **tous** *les autres cations, à un* **résidu** *ne contenant plus que de la* **silice pure.** Nous avons ainsi été amenés dans cette expérience, et

TABLEAU 96

Développement de l'altération acétique	Composition du Résiduel (%)			N° des phases	Durée relative des phases	Nature du Reliquat
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 (T)			
A l'origine	43,55	11,95	15,00	Origine	—	**Basalte sain**
A la fin de la 1re phase	36,50	0	12,00	1	16,2	Basalte en voie de désalumination
				2	67,6	Résiduel en voie de déferrification
A la fin de la 2e phase	8,20	0	0			
				3	16,2	**Silice pure** (A_2-Podzol cendreux)
A la fin de la dissolution	0	0	0	Fin	—	Néant

en tenant compte des taux actuels du lessivage pour la silice, l'alumine et le fer, à calculer la composition du Reliquat de l'altération du Basalte, tout d'abord pour une élimination totale de l'aluminium initial (1re phase), puis pour une exportation complète du fer originel (2e phase) (tabl. 96). En opérant de cette manière, on constate effectivement qu'au bout d'un certain temps d'altération, le résidu de la décomposition ne devrait plus être constitué que par de la silice pure. Ce résidu, qui correspond ici à 19 p. 100 *seulement* de la teneur initiale du Basalte en SiO_2, fait naturellement penser à l'horizon *cendreux* (A_2) qui apparaît avec tant de netteté dans les profils podzoliques.

Conséquences pédogénétiques

L'évolution expérimentale d'une roche basaltique sous l'action d'un lessivage continu à l'eau acétique conduit finalement à un certain nombre de remarques :

1) Au cours de la décomposition, **tous** les éléments initiaux du Basalte et en particulier l'*aluminium* ont été notablement lessivés. Nous sommes donc ici en présence d'un processus d'altération particulier qui ne ressemble en rien aux mécanismes mis en jeu dans les expériences antérieures, mais qui, par contre, évoque incontestablement la **Podzolisation** (*) des régions boréales.

2) La silice est nettement exportée mais elle l'est beaucoup moins, par rapport à l'alumine et aux bases, que dans les essais en milieu neutre ou peu acide : *une certaine quantité doit donc nécessairement, à un stade donné de l'évolution, s'accumuler dans le résidu d'altération* [accumulation RELATIVE (*) — J. d'HOORE (1954)] **avant de disparaître elle-même en totalité** *à la fin de la décomposition.*

Ceci conduit alors à penser que :

a) *Le résidu siliceux d'accumulation est* **génétiquement instable** *par rapport aux conditions de l'altération,* et non en équilibre comme le sont par exemple les horizons pédologiques constitués entièrement par des hydroxydes de néoformation (Allitisation). Ce serait donc un niveau *transitoire* et résiduel dans le vrai sens du terme (Résistat de l'altération).

b) *Le niveau siliceux à caractère « podzolique » représente une* **faible part** *de la silice originelle* (1/5 environ dans l'expérience présente, alors que les 4 autres cinquièmes doivent être complètement lessivés). Ce fait permettrait alors de comprendre pourquoi, dans les conditions les plus podzolisantes de la surface du Globe (zone boréale), l'horizon cendreux est *toujours de faible épaisseur* (cas des roches éruptives acides) et même si difficile à mettre en évidence sur les roches basiques pauvres en quartz.

3) Enfin le fer, étant déplacé au cours de cette expérience à peu près à la même vitesse que la silice, décroche ainsi nettement de l'aluminium. Dans ces conditions, et puisque le Basalte est une roche ferrifère et relativement pauvre en SiO_2, le niveau résiduel restera pourvu en fer pendant un temps assez long (84 p. 100 environ du temps nécessaire à la dissolution totale de la roche).

***

En définitive, l'altération expérimentale du Basalte en présence d'acide acétique nous a conduit rapidement à un processus géochimique dont les caractéristiques évoquent celles de la Podzolisation. Elle a permis ainsi de nous faire entrevoir, sans toutefois que le fonds du problème ait pu réellement être abordé dans une étude aussi brève, d'une part que **l'essence** même de ce processus repose entièrement sur l'élimination de l'aluminium, et d'autre part que son développement résulte avant tout d'un comportement dynamique *bien déterminé* de la silice et du fer.

Ce sont là des faits qui, à l'avenir, peuvent être fort utiles lorsque des recherches particulières sur l'altération podzolique seront envisagées au laboratoire.

CONCLUSIONS

L'ensemble des considérations, qui résultent de ces quelques expériences effectuées en présence de conditions *physicochimiques* variées [CO_2 — H_2S — CH_3COOH], nous permet de situer maintenant la place que tiennent effectivement les **agents d'altération** dans la dynamique chimique de la Pédogenèse.

Nous avons vu en effet, que *pour des conditions thermohydriques identiques* (et si l'on exclut le problème du fer), les eaux carboniques et sulfhydriques provoquaient une altération de **même** tendance que celle obtenue en présence d'eau *pure* [élimination intégrale de la silice et accumulation quasi-totale de l'aluminium (ALLITISATION)], alors que l'eau acétique conduisait à un processus pédogenétique **opposé** avec évacuation totale de l'aluminium (PODZOLISATION). Ainsi, la *seule* présence de réactifs bien *définis* au sein de la pluie ou dans le sol paraît suffire, soit à renforcer, soit au contraire à inverser complètement l'action spécifique de l'eau *pure*.

Les facteurs physicochimiques de l'altération ont donc finalement une importance capitale quant à la **nature** géochimique du processus engendré. Quelle peut être, dans ces conditions, l'influence des caractéristiques thermohydriques sur l'évolution pédogénétique? C'est ce qu'il est nécessaire d'aborder brièvement au cours du chapitre suivant.

CHAPITRE VII

VARIATION DES CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES ET THERMIQUES

PRÉAMBULE

Nous avons vu au cours de l'expérience fondamentale (Ire Partie), qu'un lessivage **à l'eau pure** conduisait pour un certain « climat » artificiel (température et drainage bien déterminés) à un type d'altération donné, qui a pu être d'ailleurs nettement caractérisé sur le plan minéralogique, géochimique et morphologique. Le problème qui se pose présentement est de voir, si en changeant les conditions thermiques et hydrodynamiques des essais, tout en maintenant l'action de l'eau *pure*, on arrive à modifier l'évolution pédologique expérimentale, soit du point de vue de la *vitesse* ou encore du *mode de développement* du processus d'altération précédemment mis en jeu, soit du point de vue de la *nature* même du phénomène si la dynamique de la décomposition est profondément transformée.

Il est très probable naturellement qu'une étude *systématique* de l'influence des facteurs climatiques expérimentaux sur les phénomènes pédologiques, permettrait de délimiter des sortes de « zones artificielles » correspondant aux divers processus géochimiques et de préciser, par là même, les limites thermiques et hydriques de chacun des principaux types d'altération. Mais une telle étude, qui implique une variation *continue* dans l'intensité des facteurs expérimentaux, exigerait la mise en place de très nombreux essais qu'il était impossible d'envisager dans le cadre de ce travail, tant les expériences à l'eau pure, même dans les conditions thermohydriques les plus agressives, s'étendent sur une très *longue* période de temps.

On a donc été conduit à réduire l'éventail des recherches et à nous limiter à une étude détaillée de **deux** cas expérimentaux. Ceux-ci ont alors été choisis de telle sorte que le rôle fondamental joué *respectivement* par le drainage et la température au cours des phénomènes d'altération puisse, par le jeu de comparaisons méthodiques, être convenablement mis en évidence.

— Dans le premier cas, nous avons ainsi conservé la température adoptée dans l'archétype expérimental mais l'intensité du lessivage à l'eau a été considérablement réduit.

— A l'opposé dans le deuxième cas, nous avons utilisé la même intensité de drainage que celle réalisée dans l'expérience fondamentale mais nous avons opéré à une température beaucoup moins élevée.

En dehors des éléments « climatiques », les autres conditions expérimentales, qui, naturellement sont *identiques* pour les deux études, ont été choisies de façon que la durée des essais soit réduite au minimum. Nous avons donc été amenés à retenir les conditions pétrographiques et granulométriques qui se sont révélées les plus *actives* au cours de l'ensemble des expériences précédentes :

Ainsi, la roche utilisée est constituée par le BASALTE habituel, puisque ce dernier s'est avéré le plus rapidement altérable dans l'archétype expérimental (Ire Partie).

En outre, la granulométrie adoptée est celle qui a été retenue, non pas dans l'expérience fondamentale mais au cours des essais en présence de conditions physicochimiques variées (IIe Partie — Chapitres V et VI). C'est là un choix qui évidemment pouvait être gênant en ce qui concerne les comparaisons analytiques : on sait, en effet, que les questions dimensionnelles jouent un certain rôle dans le développement d'une altération, beaucoup plus d'ailleurs, à propos de la dynamique géochimique que du type même de l'évolution pédogénétique. Il a donc été nécessaire de réaliser, *parallèlement* aux deux essais indiqués ci-dessus, une expérience-témoin que nous avons évoquée précédemment (T_2) (cf. p. 264) et au cours de laquelle le Basalte taillé en *petits* fragments a été soumis aux conditions intenses de l'archétype au point de vue du lessivage et de la température.

***

Ainsi, grâce à cet ensemble de précautions (conditions pétrographiques et granulométriques *similaires*), la série d'expériences nouvelles a permis d'étudier assez rapidement, l'influence du facteur HYDRIQUE d'une part et du facteur THERMIQUE d'autre part, sur la dynamique géochimique de l'altération.

I. — INFLUENCE DU FACTEUR HYDRODYNAMIQUE

INTRODUCTION

Le TOTAL PLUVIOMÉTRIQUE et mieux encore le DRAINAGE ANNUEL [1] ont depuis toujours été considérés avec la température moyenne comme les éléments climatiques fondamentaux de la Pédogenèse [cf. à ce sujet G. AUBERT et S. HÉNIN (1945)]. Aussi, l'un des buts essentiels des études pédologiques effectuées dans le milieu naturel a-t-il été de préciser, chaque fois que cela était possible, le rôle des précipitations annuelles, soit en essayant de déterminer statistiquement des valeurs pluviométriques [2] servant de *limites* à l'apparition de processus d'altération bien déterminés, soit encore en établissant des corrélations entre la pluviosité moyenne et les caractéristiques géochimiques de la décomposition. On dispose donc aujourd'hui, en particulier pour les régions tropicales et subtropicales du Globe où les phénomènes d'altération sont les plus nettement tranchés, d'une série de données hydrodynamiques se rapportant à un certain nombre de processus pédogénétiques.

[1] C'est la lame d'eau de pluie qui s'infiltre réellement dans le sol et qui ainsi joue un rôle direct dans les phénomènes d'altération superficielle (cf. Chapitre I).

[2] A défaut des valeurs de drainage, beaucoup plus difficiles à atteindre.

A titre d'exemple, on peut citer ainsi que l'isohyète annuelle de 500 mm a été préconisée comme limite inférieure de la Ferruginisation (apparition d'hydroxydes de fer libres) [R. MAIGNIEN (1957) — Travaux en Afrique Occidentale] et de la Kaolinisation tropicale [C. R. VAN DER MERVE (1957) — Travaux en Afrique du Sud]. Mais c'est au sujet de l'Allitisation, c'est-à-dire de l'individualisation des hydroxydes d'aluminium, que les recherches ont été les plus poussées. Ainsi, le seuil hydrodynamique paraît se situer vers 1 100 mm pour G. D. SHERMAN (1952) [Travaux sur laves effusives à Hawaï], 1 200 mm pour R. MAIGNIEN (1957) et vers 1 500 mm pour P. SEGALEN (1957) [Travaux sur matériel volcanique à Madagascar]. Par contre, C. R. VAN DER MERVE (1957) abaisse considérablement cette valeur-limite lors de son étude minéralogique détaillée des sols tropicaux et subtropicaux de l'Union Sud Africaine ; il a trouvé en effet que la Gibbsite pouvait commencer à s'individualiser dans les profils, même sur *substratum granitique*, dès que les précipitations dépassaient 850 mm.

On constate donc qu'une limite pluviométrique comme celle de l'Allitisation, déterminée pourtant à la suite d'enquêtes sérieuses effectuées à la surface du Globe, peut varier du simple au double, même pour une zone thermique aussi uniforme que la zone intertropicale.

Dans de telles conditions, il paraît nécessaire d'aborder le problème par voie expérimentale. Au cours du premier stade des recherches, il s'agit simplement de voir si en réduisant l'intensité du lessivage (pluviométrie) tout en conservant les autres caractéristiques expérimentales, on modifie le rapport d'élimination des principaux cations et en même temps le processus de la décomposition.

A. — CONDITIONS GÉNÉRALES DE L'ESSAI

Après avoir disposé 330 grammes de Basalte en petits fragments dans le manchon d'un extracteur Soxhlet (cf. p. 249) et rempli le ballon récepteur avec 300 cm³ d'eau permutée, le dispositif a été mis en circuit comme lors de l'expérience fondamentale. Toutefois, le chauffage du ballon a été réglé de façon que l'ébullition soit moins rapide et, par là même, que la vitesse d'écoulement soit nettement plus faible. On obtient ainsi un drainage quotidien de 400 cm³ ce qui correspond à une pluviosité journalière de 200 mm, *soit 12,5 fois moins importante que dans l'expérience qui sert de Témoin* (T_2) (tabl. 97), et à une intensité horaire de 8 mm. Mais, à part ces données sur l'abondance générale des précipitations qui différencient nettement les deux essais, toutes les autres caractéristiques « pluviométriques » sont dans les deux cas identiques : même continuité et même constance dans le rythme de l'écoulement.

En ce qui concerne la température de l'eau de lessivage, celle-ci est *au moment de la condensation* aussi élevée que précédemment, c'est-à-dire légèrement en dessous de 100°C. Par contre, le temps de remplissage de la partie inférieure de l'extracteur jusqu'au niveau supérieur du siphon est nécessairement un peu plus long puisque la vitesse de condensation est plus faible. Aussi, la température de la zone phréatique *au moment du siphonage* est-elle un peu moins élevée que celle réalisée dans l'essai-type. Pour ce dernier instant, elle a généralement oscillé autour de 45°C.

Enfin, l'humidité de l'air de l'extracteur représente ici 70 mm, soit environ

0,1 atmosphère, c'est-à-dire 3 fois moins que dans l'archétype expérimental mais encore 3 fois plus que dans les régions tropicales du Globe terrestre.

Quant aux caractéristiques physicochimiques de l'ean d'altération (évaluées par la méthode habituelle) [Annexe II], elles sont très proches de celles du Témoin comme on peut le constater en examinant le tableau général ci-après (tabl. 67).

TABLEAU 97

Données expérimentales			Témoin (T_2)	Essai à drainage limité	Climat équatorialocéanique[1]
Données climatiques	Humidité atmosphèrique (mm)		234	70	26,5
	Température	dans la zone atmosphérique	un peu < 100°C	un peu < 100°C	27°C
		dans la zone phréatique au moment du siphonage	70°C	45°C	
	Pluviosité	Abondance journalière (mm)	2 550	200	12,5
		Nombre de jours de pluie dans l'année	365	365	240
		Vitesse de drainage (Vd mm/h	105	8	8
Données physico-chimiques	Caractéristiques des eaux d'altération	Teneur en oxygène (mg/l)	3,8	3,5	9,0
		Teneur en CO_2 (mg/l)	0,12	0,15	0,50

[1] Jaluit (Iles Marshall).

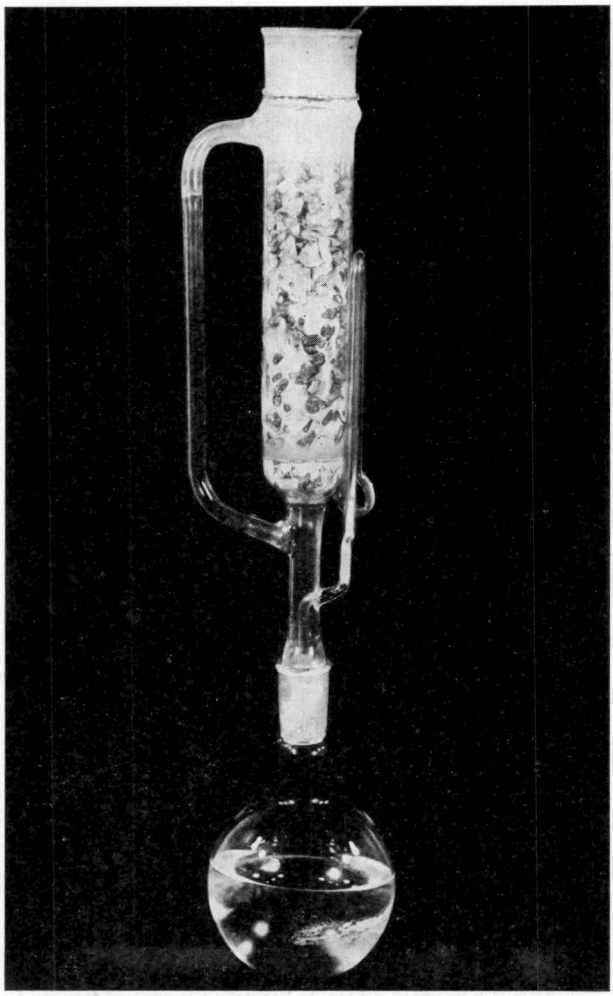
En conclusion, les caractéristiques du cycle expérimental sont sensiblement identiques dans les deux essais considérés, *à l'exclusion toutefois* de la « pluviométrie » qui, comme nous le désirions, est dans un des cas 12,5 *fois moins abondante.*

Mais il faut noter aussi que la nouvelle expérience nous rapproche du domaine équatorial en ce qui concerne le drainage climatique, puisque l'intensité horaire réalisée ici est exactement la même que celle qui caractérise par exemple le rythme théorique de l'infiltration dans les îles Marshall (8 mm/h).

B — ÉTUDE DE L'ÉVOLUTION EXPÉRIMENTALE

Dès le début de l'expérience, le lessivage à l'eau provoque une certaine altération chimique du Basalte puisque le pH des eaux de l'extracteur, pris au moment du siphonage, augmente sensiblement et oscille entre 6,5 et 6,7. De ce fait, le liquide du ballon devient rapidement alcalin (pH = 9,0 — 9,5), sans toutefois prendre la

teinte laiteuse que l'on avait si nettement obtenue au cours de l'essai primitif. Dans le même temps, l'aspect des fragments de roches varie assez peu ; cependant, progressivement, un certain nombre de *points rouille* apparaissent çà et là à la surface du Basalte disposé dans la zone atmosphérique. En outre, vers le 100e jour, soit après un lessivage total de 40 litres, un *dépôt blanc*, légèrement diffus, peut être noté sur le manchon de verre. Il est net au 120e jour et arrive même, vers le 150e jour, à se développer à l'intérieur du siphon. A partir de là, le précipité n'a cessé de s'étendre,



CLICHÉ XXIII. — *Essai à drainage limité (Basalte).*
Développement d'une pellicule blanche (Gibbsite) sur le manchon-extracteur

de telles sorte qu'il prend rapidement l'aspect caractéristique reproduit sur le cliché XXIII.

Enfin, au bout de 13 mois (395 jours exactement) et alors que le lessivage global représentait 158 litres, l'expérience a été définitivement arrêtée pour être étudiée et interprétée.

1. Caractéristiques minéralogiques du Reliquat d'altération

Il a été naturellement impossible, étant donné le petit diamètre des grains de Basalte soumis à l'expérimentation, de séparer nettement les parties évoluées des zones saines. Aussi, l'étude de l'évolution des roches n'a-t-elle pu être complètement abordée comme cela avait été réalisé au cours de l'expérience fondamentale. Par

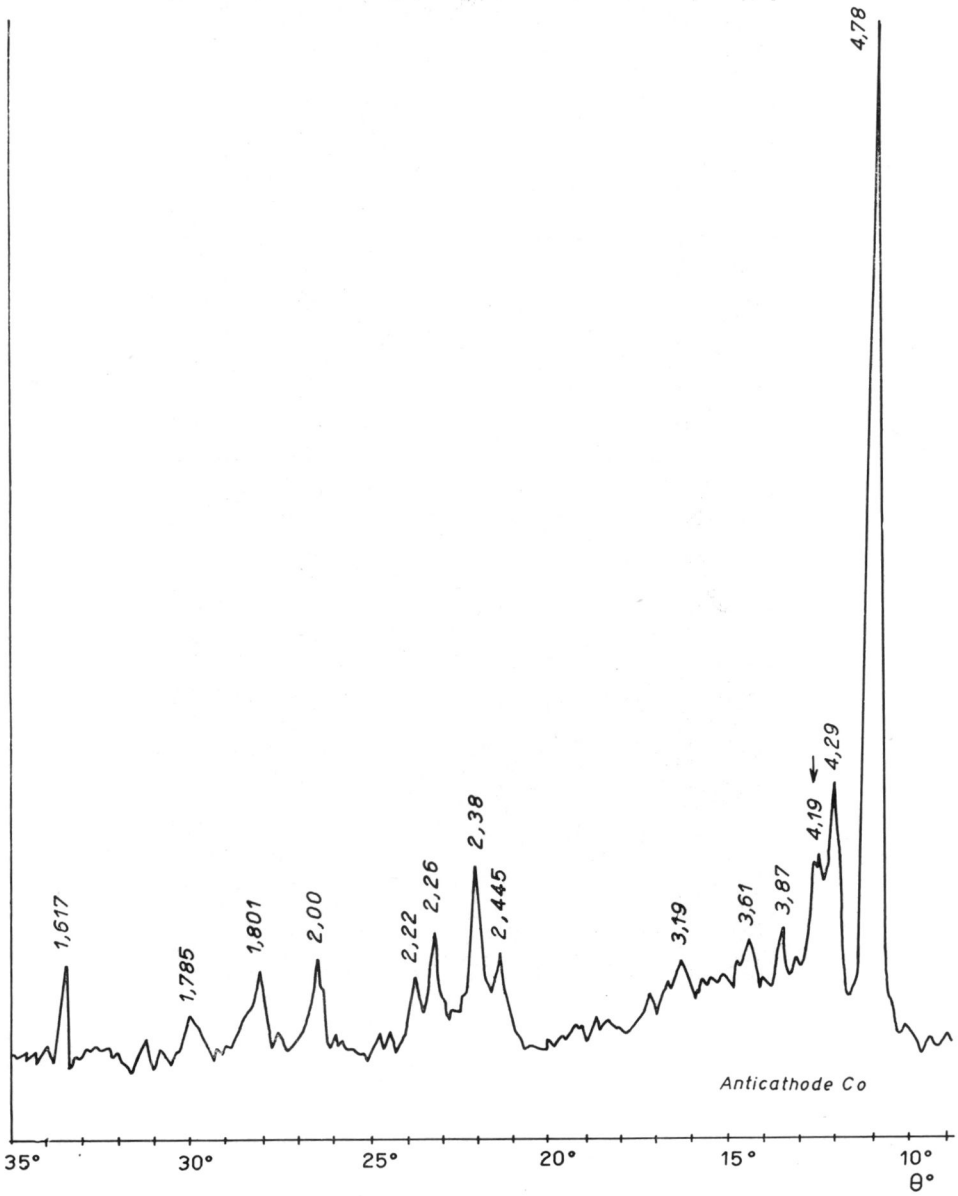


FIG. 39

contre, le malaxage des fragments dans de l'eau ammoniacale a permis de récupérer suffisamment de produits altérés pour procéder à un examen minéralogique par l'intermédiaire de la diffraction des rayons X.

— *Dans la zone atmosphérique,* la **Ferruginisation** est nette mais toujours localisée : il n'y avait donc pas à la fin de l'essai de croûte ocre uniforme autour de chaque fragment comme cela s'était produit dans l'archétype expérimental (cf. p. 134). De plus, aucune néoformation minéralogique n'a pu être mise en évidence ce qui montre, qu'au moment de l'arrêt définitif, même les oxydes ferriques libérés n'avaient pas encore évolué vers une forme cristallisée.

— *Dans la zone d'altération phréatique,* un dépôt blanc s'est développé, comme nous l'avons déjà esquissé, sur toute la paroi latérale du manchon, à l'exception des régions où certaines faces de fragments s'appliquaient étroitement contre le tube de verre (cliché XXIII). Ce dépôt a été récupéré par grattage et étudié aux rayons X ; le spectre obtenu présente alors les réflexions classiques d'une **Gibbsite** bien cristallisée $Al(OH)_3$ [4,79 Å (F) — 4,29 Å (F) — 2.45 Å (f) — 2,38 Å (m) — 2,00 Å (m) et 1,89 Å (m)], auquel s'ajoute probablement une très petite quantité de **Goethite** FeO_2H, identifiée par la raie principale à 4,19 Å (m) — (fig. 39).

Quant aux fragments de Basalte, ils ont pris un aspect gris-blanchâtre très

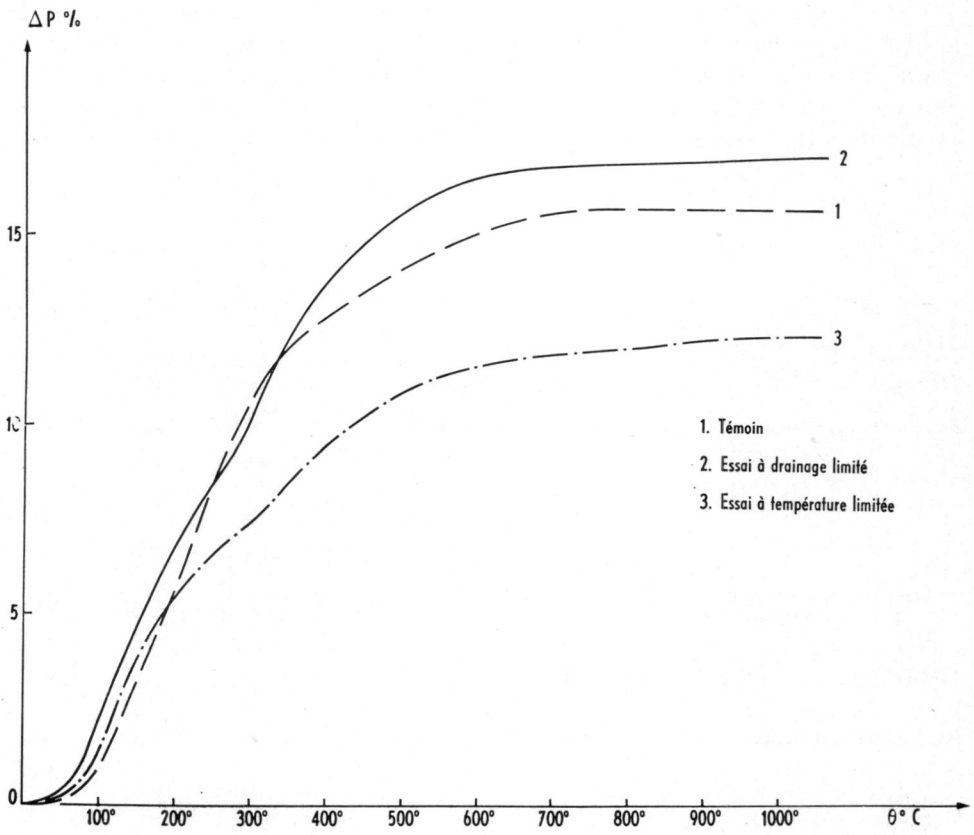


FIG. 40

caractéristique qui correspond, après étude aux rayons X, à la présence nette de **Gibbsite** au sein du cortex périphérique.

***

Ainsi, du point de vue minéralogique, l'altération expérimentale se traduit essentiellement par l'individualisation de Stilpnosidérite : Fe_2O_3, nH_2O dans la zone atmosphérique (Ferruginisation) et par une certaine accumulation d'hydroxyde d'aluminium dans la zone phréatique, hydroxyde qui a cristallisé sous forme de Gibbsite $Al(OH)_3$.

2. Caractéristiques géochimiques du Lessivat d'altération

Le lessivat global se présente à la fin de l'expérience sous forme d'un liquide trouble et de couleur blanche, qui ressemble, en moins laiteux, à celui obtenu dans les divers essais de l'archétype expérimental. Sa constitution élémentaire est d'ailleurs identique comme l'attestent d'une part, l'aspect globulaire des particules colloïdales vues au microscope électronique et d'autre part, la déshydratation régulière mise en évidence par thermogravimétrie (fig. 40 : courbes 1 et 2).

Sur le plan global, la quantité d'éléments exportés au cours des 158 litres de lessivage représente 995 mg, ce qui correspond à une intensité de l'élimination de 1,9 mg/l pour 100 de roche. Celle-ci est donc *1,5 fois plus faible* que dans le cas du Témoin (tabl. 99). Enfin, l'analyse chimique du lessivat intégral conduit à la composition centésimale indiquée dans le tableau 98 ; elle permet donc de préciser

TABLEAU 98

Essais	SiO_2	Al_2O_2	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total	$L = \frac{SiO_2}{Bases}$
Témoin (T_2)	57,7	23,2	—	1,0	2,2	10,3	5,6	100,0	3,3
Essai à drainage limité ...	68,4	9,4	—	1,9	1,9	11,7	6,9	100,0	3,3

TABLEAU 99

Composition du litre de lessivage (γ/litre)	N°	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total
Témoin (T_2)	I	1 614	650	—	28	62	289	157	2 800
Essai à drainage limité.....	II	1 300	175	—	36,5	35,5	222	131	1 900
$Q = \frac{(I)}{(II)}$	—	1,25	3,7	—	0,8	1,7	1,4	1,2	1,5

le comportement dynamique de chaque élément au cours de cet essai à drainage limité.

On constate ainsi que, par rapport au Témoin, l'essai à drainage limité est caractérisé :

— par un comportement semblable du fer qui ne subit aucune exportation ;

— par une élimination quasi-identique de la silice (1,2) et des cations basiques, de telle sorte que le rapport I_r se maintient à la valeur de 3,3 ;

— enfin par une accumulation **beaucoup plus importante** de l'alumine, qui est au total 3,7 fois moins exportée en valeur absolue que dans l'essai à grande circulation.

C. — CARACTÉRISATION GÉNÉRALE DU PROCESSUS D'ALTÉRATION

Les différents minéraux de néoformation qui, *à la fin* de l'essai, c'est-à-dire après 158 litres de lessivage, avaient cristallisé au sein des zones d'altération, ont été disposés dans un tableau synoptique pour être ainsi comparés aux résultats minéralogiques obtenus à partir du même Basalte au cours de l'expérience fondamentale (tabl. 100).

TABLEAU 100

N° des essais	Drainage quotidien (mm/j)	Volume total du lessivage (litres)	Éléments	Zone atmosphérique	Zone inférieure	
					Dépôt du manchon de verre	Zone de fluctuation
I	2 550	1 600	Al	Boehmite AlO.OH	Gibbsite $Al(OH)_3$	Gibbsite $Al(OH)_3$
			Fe	Hématite α Fe_2O_3 Stilpnosiderite Fe_2O_3, nH_2O	Goethite FeO_2H	—
II	200	158	Al	—	Gibbsite $Al(OH)_3$	Gibbsite $Al(OH)_3$
			Fe	Stilpnosiderite Fe_2O_3, nH_2O	Goethite FeO_2H	—

On constate alors que dans le nouvel essai, qui pourtant a supporté *au total* un drainage environ 10 fois moins important, l'évolution minéralogique est restée sensiblement du **même type.** Signalons cependant, qu'au moment de l'arrêt définitif, aucun oxyde ou hydroxyde *cristallisé* de fer ou d'aluminium n'était encore apparu au sein des fragments de la zone d'altération atmosphérique.

Sur le plan géochimique, on arrive à un résultat analogue puisque le fer et surtout l'alumine ont subi une accumulation au sein du Reliquat d'altération, alors que dans le même temps la silice et les bases étaient régulièrement exportées.

Ainsi la diminution de l'intensité du drainage, même dans un rapport aussi grand que 1 pour 12,5, ne semble donc pas, au moins lorsque le lessivage quotidien reste supérieur à 400 cm^3, entraîner de modification dans le *type* d'altération engendré qui, encore ici, évoque incontestablement la **Ferrallitisation** des régions tropicales.

II. — INFLUENCE DU FACTEUR THERMIQUE

INTRODUCTION

Le rôle théorique que joue la température dans les phénomènes chimiques est connu depuis fort longtemps puisque la *vitesse des réactions* suit le loi d'ARRHENIUS et croît exponentiellement avec la température (on sait par exemple qu'elle est au moins susceptible de doubler pour chaque augmentation de 10°C).

De même, la *dissociation* des électrolytes et la *dissolution* endothermique des composés chimiques obéissent à la loi de VAN'T HOFF et augmentent exponentiellement avec la température. Par contre, la solubilité des gaz (loi de HENRY) est d'autant plus forte que les températures sont moins élevées.

Enfin, la *capacité hygrométrique de l'air* (humidité absolue) varie exponentiellement avec le facteur thermique.

***

Un tel ensemble de lois générales a donc fait pressentir rapidement le rôle essentiel que la température pouvait jouer à la surface du Globe dans la **zonalité** (*) des phénomènes pédogénétiques (1). Aussi un certain nombre d'auteurs ont-ils essayé d'aborder quantitativement le problème, soit en formulant des indices globaux d'altération, soit en déterminant les valeurs thermiques pouvant servir de limites à l'extension de processus pédologiques bien définis.

— Ainsi E. RAMANN (1911) qui considérait que l'altération chimique des roches était essentiellement une décomposition « hydrolytique » (*), a fortement insisté sur le rôle majeur que joue la température à la surface du Globe par l'intermédiaire du *degré de dissociation de l'eau*. Il a donc mis au point un « Indice de weathering », sans tenir compte du facteur pluviométrique, en multipliant simplement la dissociation relative de l'eau à la température moyenne d'une station donnée par le nombre de jours de l'année où celle-ci est supérieure à 0°C.

Dans le même ordre d'idées, on peut citer encore l'Indice d'altération de D. SZYMKIEWICZ (1947) : $T = 2{,}5^{\theta/10}$, θ étant la température moyenne annuelle, qui a été utilisé par C. G. STEPHENS (1949) pour déterminer les différentes zones pédologiques de l'Australie.

Mais ce sont là des indices *empiriques* qui permettent naturellement de comparer l'intensité de la décomposition boréale par rapport à la décomposition tropicale mais qui, en valeur absolue, n'ont aucune signification réelle.

— En ce qui concerne les seuils thermiques, on sait par exemple que l'isotherme annuelle de 15°C est considérée comme la limite climatique de la Kaolinisation tropicale [L. D. BAVER et S. D. SCARSETH (1930) pour le Sud des USA — G. J. HOUGH et H. G. BYERS (1937) pour les îles Hawaï]

De même, le seuil de l'Allitisation paraît être situé pour la plupart des auteurs vers 19-20°C (G. AUBERT). Signalons cependant que P. SEGALEN (1957) a

(1) Ainsi D. G. VILENSKY a-t-il distingué dès 1924 des sols « thermogéniques ». Plus récemment, B. GÈZE (1951) a été amené à définir des sols « thermiques » qui s'étendent en zones régulières depuis les pôles jusqu'à l'Equateur conformément à la répartition des températures et à les distinguer des sols « hydriques » qui eux se développent en auréoles autour des régions désertiques.

constaté, dans l'île de Madagascar, des évolutions latéritiques pour des stations où la température moyenne ne dépassait pas 9°C.

Enfin, l'isotherme annuel de 20°C est préconisé généralement comme limite inférieure de la Ferruginisation. Mais A. REIFENBERG (1947), qui a bien étudié le problème, fait remarquer à ce sujet combien la température moyenne utilisée généralement peut être une donnée insuffisante. En effet, pour des pluviométries annuelles de l'ordre de 800 mm et des *moyennes* thermiques identiques (20°C), la Ferruginisation peut se développer par exemple au Transvaal (pluie de saison chaude ; 25 à 30°C) tandis qu'elle est insignifiante dans les régions typiquement méditerranéennes (pluie de saison froide ; 10 à 15°C). C'est là un exemple qui montre combien il peut être difficile de donner des limites thermiques valables à partir de simples considérations d'ordre climatique et géographique.

***

Dans ces conditions, nous avons encore été conduits à aborder le problème en laboratoire à l'aide de la méthode habituelle. Notons cependant que l'étude de l'influence du facteur thermique a déjà été esquissée au cours de plusieurs recherches expérimentales : C. W. CORRENS et W. VON ENGELHARDT (1938), G. KRÜGER (1939) entre 20° et 40°C ; G. W. MOREY et W. T. CHEN (1955) pour des températures supérieures à 100°C. C'est ainsi que les expériences de l'école de CORRENS ont montré en particulier qu'une augmentation de la température accroissait l'extraction globale et modifiait simultanément l'exportation relative des différents éléments en favorisant par exemple l'élimination de la silice par rapport à l'alumine.

Nous disposons donc dans ce cas d'un certain nombre d'éléments ; il convient néanmoins de les préciser dans le cadre particulier de cette étude expérimentale.

A. — CONDITIONS GÉNÉRALES DE L'ESSAI

a) CHOIX DE LA TEMPÉRATURE DE DRAINAGE

Le processus reproduit dans l'expérience fondamentale étant de type nettement ferrallitique, nous avons choisi la température du nouvel essai de telle sorte que nous nous trouvions situés, d'après les données statistiques habituelles, à la *limite* climatique des phénomènes d'Allitisation et de Ferruginisation. C'est donc la valeur constante de 20°C qui a finalement été retenue pour cette expérience (vide supra).

b) MODIFICATION DU DISPOSITIF HABITUEL

Étant donné le choix des nouvelles conditions expérimentales, il n'était pas question naturellement d'utiliser le dispositif Soxhlet habituel et ce, d'autant plus que si, pour ce nouvel essai, nous désirions opérer avant tout à basse température, nous souhaitions en même temps obtenir une intensité de lessivage comparable à celle réalisée dans l'archétype expérimental. Il était donc nécessaire d'abandonner le dispositif antérieur et de concevoir un nouveau type d'appareil comportant un circuit de refroidissement suffisamment long pour que la température de l'eau de

lessivage ne dépasse jamais 20°C. A cet effet, un manchon comparable à celui d'un extracteur Soxhlet a été tout d'abord placé suffisamment loin de la source chaude et disposé latéralement sur le circuit de distillation comme cela est indiqué sur la figure 41. La vapeur qui s'échappe du ballon inférieur, où l'eau initiale est maintenue à l'ébullition, s'élève ainsi le long d'un tube vertical libre avant de déboucher à l'intérieur d'un refrigérant sphérique où elle se condense. Le refroidissement est alors immédiatement assuré par un deuxième refrigérant latéral (à boules et à double

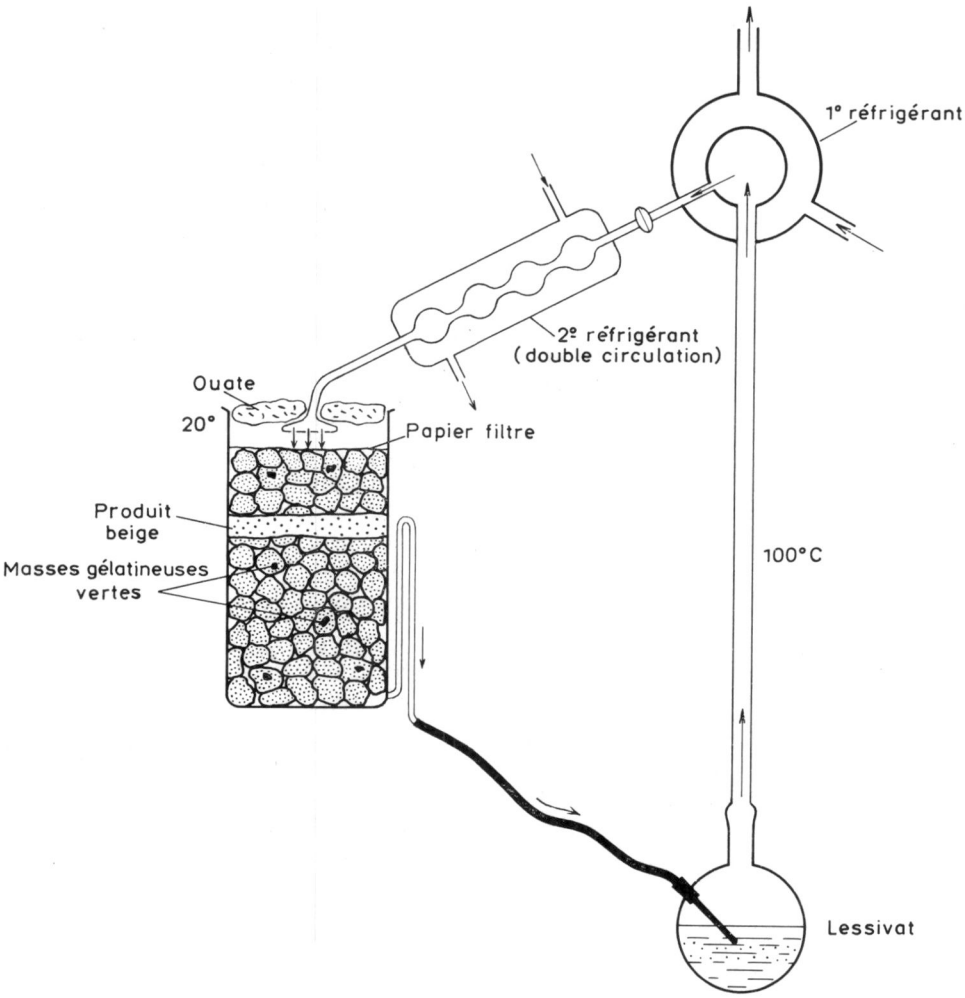


FIG. 41

circulation), au bout duquel l'eau distillée s'écoule sur le matériel rocheux. Dans de telles conditions, et étant donné le choix des cotes de l'appareil d'une part, et les caractéristiques des deux réfrigérants d'autre part, la température finale de l'eau d'altération est bien, comme nous le désirions, de l'ordre de 20°C.

En outre, une bonne répartition des gouttes sur tout le niveau supérieur des fragments de roche est obtenue dans ce dispositif grâce à la présence d'une pomme d'arrosoir à l'extrémité du deuxième refrigérant et à l'application d'une feuille de papier-filtre qui couvre uniformément la surface externe des fragments. Enfin, le maintien de l'humidité ambiante de l'atmosphère et la protection des roches contre les poussières du laboratoire ont été assurés par un tampon d'ouate qu'on a disposé en anneau autour du tube de condensation. Quant au raccord entre le siphon et le ballon-réservoir, il se fait simplement au moyen d'un tuyau souple en polyvinyle qui se branche sur le récepteur par l'intermédiaire d'un tube de verre à col rodé.

c) Caractéristiques du cycle expérimental

Après avoir disposé le Basalte en petits fragments (340 g.) dans un manchon extracteur, l'appareil a été mis en route, comme dans les essais précédents, en ouvrant le circuit de chauffage placé sous le ballon-réservoir.

La température de l'eau de condensation oscille entre 19 et 21°C tout au long de l'essai.

Le drainage quotidien se maintient à une valeur de l'ordre de 5 litres, ce qui correspond à une pluviosité journalière de 2 550 mm et à une intensité horaire de 105 mm.

TABLEAU 101

Données expérimentales			Témoin (T_2)	Essai à température limitée	Climat équatorial océanique (1)
Données climatiques	Humidité atmosphérique (mm)		234	17,5	26,5
	Température de l'eau d'altération		< 100°C	20°C	27°C
	Pluviosité	Abondance journalière (mm)	2 550	2 550	12,5
		Nombre de jours de pluie	365	365	240
		Vitesse de drainage (V*d* mm/h)	105	105	8
Données physico-chimiques	Caractéristiques des eaux d'altération	Teneur en oxygène (mg/l)	3,80	8,75	9,00
		Teneur en CO_2 (mg/l)	0,12	0,50	0,50

(1) Jaluit (Iles Marshall).

Quant aux caractéristiques physicochimiques, (tabl. 101), elles ont été déterminées de la même façon que dans les expériences antérieures (Annexe II).

En comparant alors simultanément les données de l'essai thermique avec celles du Témoin (T_2) et celles qui caractérisent les régions équatoriales insulaires (îles Marshall), on est amené à faire deux remarques :

a) Entre le Témoin et l'essai thermique, les seules conditions parfaitement identiques sont les conditions hydrodynamiques. La température d'altération est, par contre, nettement inférieure. De ce fait, non seulement l'humidité du milieu est moins élevée mais encore l'eau d'altération contient beaucoup plus de gaz dissous : *elle est environ trois fois plus oxygénée et cinq fois plus carbonique.*

b) A l'opposé, par rapport au climat équatorial océanique, seules les caractéristiques pluviométriques sont très accentuées. Par contre, les conditions hygrométriques, thermiques et physicochimiques semblent normales ; elles se rapprochent donc de la réalité climatique et sont, même, un peu moins intenses que celles que l'on rencontre dans certaines régions équinoxiales de la surface du Globe.

B. — ÉTUDE DE L'ÉVOLUTION EXPÉRIMENTALE

Après avoir mis l'appareil en circuit, on ne constate au début aucune trace extérieure d'évolution, bien que le pH de l'eau de siphonage (6,5) indique une certaine altération chimique du Basalte. Mais bientôt apparaît à la limite de la zone atmosphérique et juste au-dessous du niveau phréatique (fig. 41), un « produit beige-jaunâtre » constitué par l'assemblage de fines particules terreuses dont l'accumulation augmente peu à peu. Toutefois, celle-ci ne tend pas à devenir très importante car, du fait de la situation du produit dans l'appareil d'une part, et de sa texture élémentaire d'autre part, les particules constitutives ont eu tendance à être progressivement entraînées, lors des siphonages répétés, dans le ballon inférieur où elles se sont déposées en anneau le long de la paroi latérale.

C'est là à peu près tout ce qui a pu être constaté en ce qui concerne l'évolution macroscopique du matériel ; on voit donc que, contrairement à *tous* les essais antérieurs effectués en présence d'eau pure, *il n'y a jamais eu ici la moindre trace de Ferruginisation*. Par contre, au cours des derniers mois de l'expérience, des masses gélatineuses verdâtres, appartenant très probablement au groupe des Cyanophycées, se sont installées çà et là sur les fragments de l'extracteur, aussi bien d'ailleurs dans la zone supérieure que dans la frange capillaire et dans la zone inférieure (fig. 41) ; les algues bleues semblent donc avoir trouvé, à cette température, des conditions adéquates pour leur développement.

D'un autre côté, une élimination chimique certaine des divers éléments a pu être remarquée puisqu'au bout de quelque temps, le liquide du ballon est devenu légèrement opalescent et même franchement alcalin (pH = 8,7 — 9,0). L'essai a été néanmoins poursuivi pendant 11 mois (exactement 325 jours). A ce moment là, en effet, l'exportation des éléments était suffisante pour pouvoir aborder l'étude de la dynamique géochimique de l'évolution. Mais en outre, grâce à la formation régulière des particules beige-jaunâtre dans la zone d'altération et à leur entraînement continu dans le lessivat, une quantité appréciable de produit terreux (280 mg) a été en même temps récupérée au sein du ballon inférieur. Dans ces conditions, l'étude minéralogique des néogenèses *résiduelles* a encore pu être réalisée au cours de cette expérience.

1. Caractéristiques minéralogiques du Reliquat d'altération

L'étude complète de l'altération pédogénétique du Basalte, telle qu'elle a été effectuée lors de l'expérience fondamentale, a été encore impossible à réaliser dans

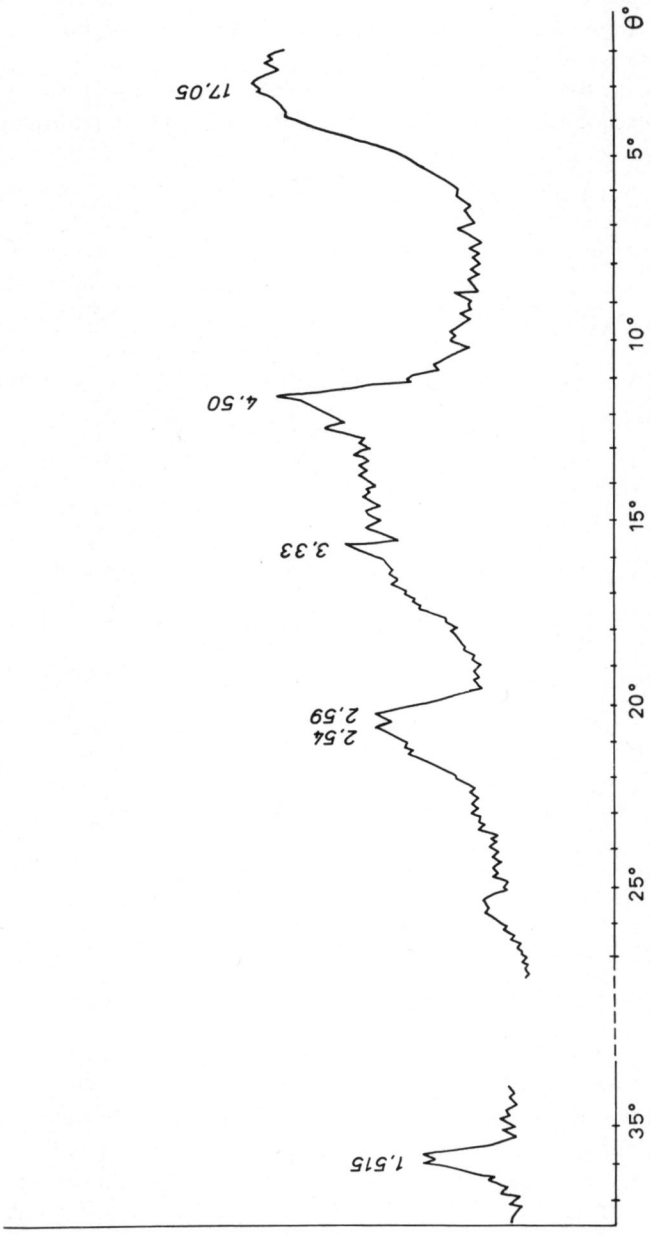


FIG. 42

cet essai, puisqu'au faible diamètre des grains de roche, s'ajoute ici une modification dans l'aspect des fragments « évolués », qui est vraiment imperceptible à l'œil nu. L'examen de la phase résiduelle s'est donc borné à la *seule* détermination de la constitution minéralogique des produits beige-jaunâtre, qui sont régulièrement apparus pendant l'expérience au niveau de la frange capillaire.

On a récupéré tout d'abord la petite quantité de produit terreux, qui lors de l'arrêt, restait encore dans le manchon à la limite de la zone phréatique ; elle a donc

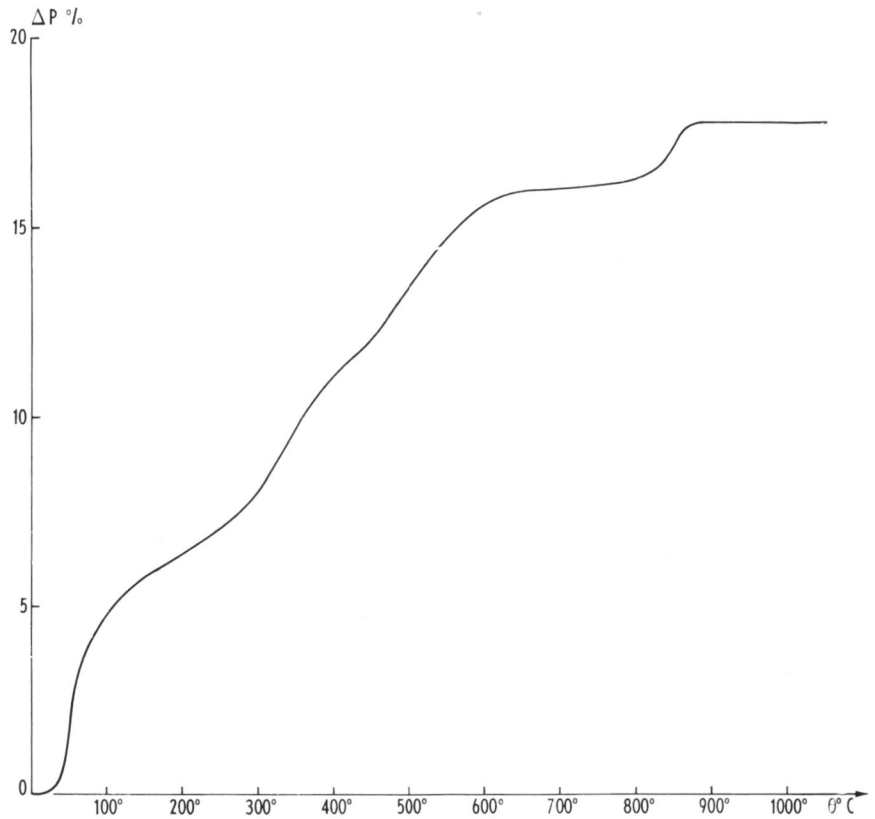


FIG. 43

pu être analysée aux rayons X (après traitement à l'eau oxygénée pour détruire les masses gélatineuses) et comparée ainsi au spectre du produit fin obtenu par malaxage dans l'eau ammoniacale de fragments de Basalte *sain* (méthode indiquée p. 148). On note alors l'apparition d'une raie à 14,3 Å passant à 17,8 Å lors du test au glycérol et tombant à 10,2 Å après chauffage à 400°C. C'est là un comportement qui suggère incontestablement la présence d'une **smectite** (*)

Puis, nous avons obtenu un autre spectre avec le produit beige-jaune récupéré dans le ballon récepteur. L'apparition de bonnes réflexions sur le diagramme X à 17,05 Å (001) — 4,50 Å (02, 11) — 2,57 Å (20, 13) et 1,517 Å (06, 33) évoque l'existence d'une argile bien cristallisée (fig. 42). Comme en outre, le réseau gonfle

avec le glycérol et se ferme à 10 Å après chauffage, on est arrivé à identifier la phyllite comme étant une **smectite trioctaédrique**. Cette détermination est d'ailleurs confirmée par la perte en eau de constitution qui se produit à partir de 600°C sur la courbe de thermogravimétrie (fig. 43).

Les deux échantillons de produit beige semblent donc très similaires par leur constitution minéralogique. Dans ces conditions, si nous sommes à même de déterminer la composition chimique des particules rassemblées dans le récepteur (ce qui est possible étant donné la quantité recueillie — 280 mg), nous aurons en même temps une idée de la composition du *feuillet* de la smectite néoformée au cours de l'évolution résiduelle.

Nous avons donc effectué tout d'abord une courbe thermogravimétrique du produit récupéré sur les parois latérales du ballon (fig. 43), puis nous avons déterminé la composition chimique du résidu déshydraté (tabl. 102).

TABLEAU 102

Éléments	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total
Produit beige	74,6	6,4	0,8	7,5	5,5	3,0	0,9	1,3	100,0

La thermobalance met en évidence des *gels amorphes* par la déshydratation progressive qui se produit entre 200 et 600°C. Mais il y a en outre, une perte de poids de 2,0 p.100 au dessus de 600°C qui correspond à la déshydroxylation de la phyllite. Celle-ci représente donc, pour une smectite *trioctaédrique* c'est à dire *ferromagnésienne*, 42 p. 100 environ du produit global.

Si on dispose alors tous les ions Fe^{II}, Fe^{III} et Mg dans le feuillet octaédrique d'une Stévensite théorique de type $Si_4O_{10}M^{II}_{2,7}(OH)_2\ CE_{0,6}$ par exemple, on arrive à un total phylliteux de 40, 8 p. 100 en déshydraté, ce qui donne 42,8 p. 100 en produit hydroxylé. Ce dernier résultat, qui correspond ainsi à celui déduit à partir des méthodes thermiques, peut donc finalement être considéré comme très acceptable.

Dans ces conditions, on a été amené, de la même façon que pour les études antérieures (cf. p. 174), à placer tout l'aluminium sous forme tétraédrique et à l'intégrer avec le silicium restant et les cations basiques dans une carcasse amorphe de type feldspathique. Les résultats structuraux définitifs, obtenus grâce à l'utilisation de cette méthode, ont été ainsi consignés dans le tableau 103.

TABLEAU 103

Constituants	(%)	Composition
Fraction amorphe	59,2	$[Si_{3,45}Al_{0,55}]\ O_8Ca_{0.31}Na_{0,12}K_{0,12}$
Stevensite	40,8	$Si_4O_{11}\ [Fe^{III}_{0,1}Fe^{II}_{1,1}Mg_{1,5}]\ Ca_{0,25}$

En conclusion, la décomposition du Basalte au cours de l'essai à température limitée ne se traduit pas par l'individualisation du fer sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes comme nous l'avions constaté expérimentalement jusqu'alors. Au contraire, le fer extrait sous ses deux états : ferreux ou ferrique pendant l'altération, semble avoir été immédiatement intégré, en même temps d'ailleurs que du magnésium, sous forme d'un silicate phylliteux de type smectite.

L'évolution à la température ambiante conduit ainsi à la genèse de minéraux argileux de type 2/1 (1) au niveau maximum de la nappe phréatique. Mais ces silicates néoformés ne se maintiennent pas très longtemps *in situ* par suite de l'intense drai-

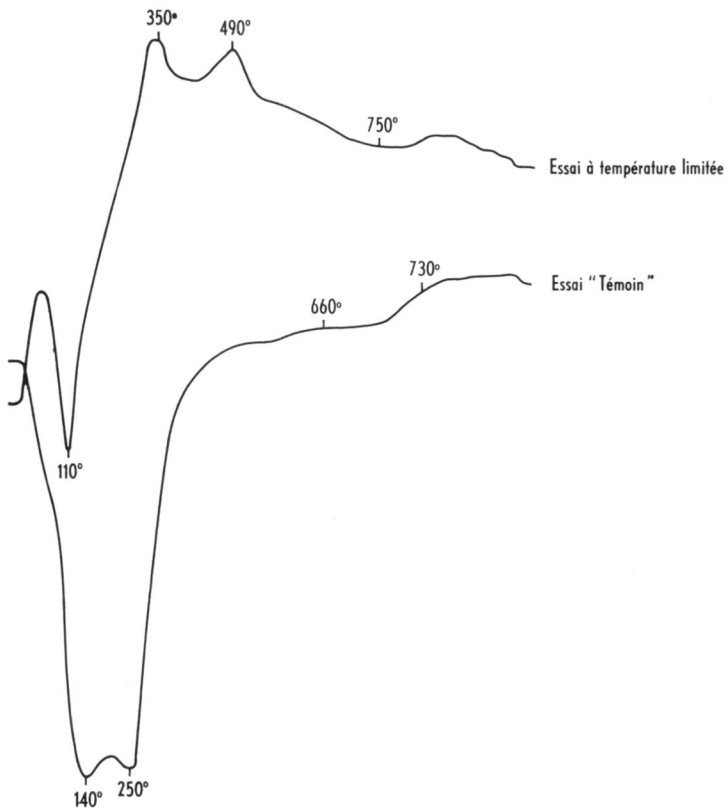


FIG. 44

nage expérimental et ont tendance ainsi à être entraînés *mécaniquement* vers le bas au moment des siphonages. On a donc affaire là à un comportement qui évoque le « LESSIVAGE pédologique » (*), c'est-à-dire l'entraînement des argiles vers la profondeur tel qu'on le remarque si typiquement à la surface du Globe, au cours de l'évolution des sols *perméables* dans les stations à drainage abondant.

(1) Désigné encore par le sigle Te/Oc/Te.

2. Caractéristiques géochimiques du Lessivat d'altération

La suspension du ballon d'accumulation est constituée, là encore, par l'assemblage d'un grand nombre de particules colloïdales à aspect globulaire (microscopie électronique). En outre, la courbe de déshydratation du produit sec présente l'allure générale qui caractérisait déjà les suspensions antérieures (cf. fig. 40 : courbe 3). Par contre, la courbe d'analyse thermique différentielle se distingue nettement de celle du Témoin (fig. 44) et fait apparaître ainsi deux crochets exothermiques inconnus vers 350 et 490°C. C'est là un fait qui laisse déjà pressentir une composition chimique assez différente de celle des « gels aluminosilicatés » constituant les suspensions des autres essais à l'eau pure ; ceci a d'ailleurs été confirmé par l'analyse chimique directe du lessivat global (tabl. 104 et 105).

TABLEAU 104

Essais	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total
Témoin (T_2)	57,7	23,2	—	1,0	2,2	10,3	5,6	100,0
Essai à température limitée	69,0	3,0	0,5	1,5	3,7	14,5	7,8	100,0

TABLEAU 105

Composition du litre de lessivage (γ/litre)	N°	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total
Témoin (T_2)	I	1 614	650	—	28	62	289	157	2 800
Essai à température limitée ...	III	414	18	3	9	22	88	47	600
$Q = \frac{(I)}{(III)}$	—	4	*36*	—	3	2,8	3,3	3,3	4,7

De l'examen de ces deux tableaux, il ressort tout d'abord que globalement la quantité d'éléments exportés au cours des 1 635 litres de l'expérience représente 3 390 mg, ce qui correspond à une intensité de l'élimination de 0,6 mg/l, soit 4,7 fois moins que dans le cas du Témoin (T_2) et même 3,2 fois moins que dans l'essai précédent (température plus élevée mais drainage limité).

Il semble donc à première vue qu'une température élevée constitue un des facteurs essentiels (encore plus que le lessivage) de l'**intensification** générale des phénomènes de décomposition.

Si l'on étudie ensuite le comportement dynamique des principaux éléments, on est alors amené à faire les remarques suivantes :

a) le fer extrait est, pour une grande part, intégré *in situ* dans une carcasse phylliteuse ; toutefois, il subit en même temps une très légère élimination. Peut être celle-ci est-elle accidentelle par suite de l'action biochimique des algues. Quoiqu'il en soit, pour la première fois dans un essai à l'eau pure, le fer s'est montré moins parfaitement statique.

b) La silice et les cations basiques ont été régulièrement exportés, 4 et 3 fois moins cependant que dans le Témoin à plus haute température.

c) L'aluminium, enfin, a été affecté par un très faible déplacement, respectivement 36 et 10 fois moins que dans le Témoin (T_2) et dans l'essai à drainage limité, où pourtant il s'était partiellement accumulé au sein des Reliquats sous forme de Gibbsite. Ici, l'alumine ne s'était pas encore individualisée *in situ* lors de l'arrêt définitif, bien qu'au cours de la décomposition, *elle ait subi un lessivage quasi-négligeable.*

On constate en définitive, que l'abaissement de la température d'altération provoque un certain nombre de modifications, plus ou moins importantes d'ailleurs, dans l'évolution expérimentale du Basalte. Il convient donc maintenant de les examiner systématiquement.

C. — CONSÉQUENCES PÉDOGÉNÉTIQUES

1. Le facteur thermique et l'Allitisation

— Sur le plan strictement minéralogique, le processus expérimental qui résulte de l'essai à température limitée, semble avoir été notablement modifié. En effet, il n'y a pas eu individualisation d'hydrates ferriques, ni apparition d'hydroxydes

TABLEAU 106

Paramètres géochimiques	Basalte initial	Lessivat du Témoin (T_2)	Lessivat de l'essai à température limitée
$L = SiO_2/Bases$	1,55	3,30	2,80
$Ki = SiO_2/Al_2O_3$	6,4	4,2	39,0

d'aluminium cristallisés alors qu'on a constaté la formation de smectite trioctaédrique *au niveau maximum de la nappe phréatique expérimentale.* La décomposition du Basalte ne paraît donc pas avoir été poussée jusqu'au stade Hydroxyde (Ferrallite) comme dans les essais antérieurs, mais s'être arrêtée au stade Phyllite 2/1.

— Du point de vue géochimique maintenant, les modifications du processus semblent beaucoup moins évidentes. Certes le fer et surtout l'aluminium ont subi une élimination quasi-négligeable ; mais c'est là un comportement qui peut être aussi valable dans le cas d'une altération à tendance argileuse (siallitique) que pour une évolution de nature allitique. Par contre, en ce qui concerne *la dynamique géochimique de la silice et des cations basiques*, on constate que le paramètre $L = \frac{SiO_2}{Bases}$ est de 2,8 (tabl. 106). Il est donc inférieur à la valeur obtenue dans l'archétype expérimental (3,3), ce qui est normal puisqu'une partie de la silice extraite n'a pas été entraînée et a servi à constituer *in situ* le réseau de la Stévensite ; mais, il est encore nettement *supérieur* à la valeur de R (1,55) qui a été considérée antérieurement comme le minimum théorique de l'Allitisation (cf. Ire Partie, p. 183).

Il semble donc, bien que l'individualisation des minéraux caractéristiques de la Latérisation (hydroxydes d'aluminium) n'ait pas été constatée au cours de l'expérience, que nous nous trouvions encore à l'intérieur du domaine « géochimique » qui correspond à une évolution franchement ferrallitique. Dans cette hypothèse, les smectites engendrées au niveau de la nappe phréatique ne pourraient être que *transitoires* et représenteraient ainsi un stade *intermédiaire* dans l'évolution ferrallitique.

***

Or, c'est là une conception qui paraît valable ; en effet, si on calcule théoriquement la composition **ultérieure** du Reliquat expérimental d'altération grâce au taux d'élimination **actuel** de la silice, de l'aluminium et du fer (tabl. 105), on constate effectivement qu'à un moment donné, toute la silice initiale devra être exportée du milieu pédogénétique, alors qu'il restera encore la *quasi-totalité* de l'alumine (85 p. 100) et du fer (97 p. 100) ; (tabl. 107).

TABLEAU 107

Éléments	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	États
Composition du Basalte initial (%)	43,55	11,95	15,0	Roche de départ
Taux d'élimination (γ/litre)	414	18	3	—
Composition du Reliquat (%) après désilicification totale	0	10,05	14,6	**Ferrallite**

Ceci semble donc vouloir signifier que :

1) Géochimiquement, le processus engendré correspond bien au type latéritique, puisqu'au bout d'un certain temps le Reliquat ne contiendra plus que de l'alumine et du fer, à l'exclusion de la silice.

2) Minéralogiquement, les phyllites 2/1 sont, en toute probabilité, transitoires, étant donné que la silice du milieu, quel que soit son état, doit finalement être éliminée *en totalité* de la zone pédogénétique.

***

D'un autre côté, l'existence d'un niveau argileux constitué de saponites dans les profils *latéritiques* est un fait qui a été mis en évidence depuis quelque temps à la surface du Globe. Il a été ainsi reconnu sur Dolérite en Guyane, sur Gabbro au Brésil et à Madagascar [S. CAILLÈRE et *al.* (1957) — P. BIROT et *al.* (1959) — S. HÉNIN (*communication personnelle*)] et enfin sur Dunite en Guinée [M. BONIFAS (1959)]. Mais il est présent aussi dans les écorces d'altération *ancienne*, étudiées en U. R. S. S. par I. I. GINZBURG [*communication personnelle* (1961)], soit sur Basalte (A. P. NIKITINA), soit sur Serpentinite (I. A. ROUKAVISHNIKOVA).

Pour ces profils, le niveau argileux se trouve toujours développé en dessous de l'horizon supérieur ferrallitique et au contact *même* de la roche en voie d'altération ; il est donc situé dans la zone d'hydrolyse des minéraux primaires, là où l'exportation semble localement ralentie.

***

Ainsi, il est aujourd'hui établi que l'évolution **ferrallitique** tropicale peut, dans « certaines » conditions, passer par un *stade* **intermédiaire** *caractérisé par la néoformation de smectites* 2/1. [stade de jeunesse — R. MAIGNIEN (1961)]. La question qui se pose alors est de savoir, quelles sont les conditions générales qui, pour une *même* roche basique, président à une altération latéritique, soit de type DIRECT, soit de type INDIRECT.

Si nous comparons les résultats de l'évolution du Basalte dans l'archétype expérimental et dans l'essai à faible drainage (Ferrallitisation directe) avec ceux obtenus au cours de l'expérience à température limitée (existence d'un stade « transitoire » phylliteux), on constate (tabl. 99, p. 316 et 105, p. 327) que la différence essentielle réside dans la nette disproportion qui existe entre les intensités respectives de l'élimination : l'exportation de la silice et des cations, qui commande finalement la nature du processus engendré, se produit bien dans les trois cas, suivant un rapport *grosso modo* similaire mais elle se fait, en valeur absolue, de 3 à 4 *fois moins vite au cours de l'essai à basse température*. Dans ces conditions, la silice et le magnésium en particulier, étant moins rapidement entraînés, tendent alors à constituer *in situ*, c'est-à-dire dans un milieu *fortement basique* par suite de la présence du calcium et des alcalins (eux aussi moins éliminés), un silicate phylliteux de type 2/1 gonflant.

Il semble donc bien que, dans cette expérience, ce soit **l'intensité réelle de l'exportation** *de la silice et des cations basiques* (et non plus la proportion relative de ces divers éléments au sein des eaux de lessivage) qui intervienne dans le déroulement de l'évolution ferrallitique ; celle-ci en effet peut induire directement le processus final

dans le cas d'une extraction très intense (archétype par exemple), alors qu'elle semble y conduire indirectement, c'est à dire par l'intermédiaire d'une phase phylliteuse à trois couches, dans le cas d'une élimination beaucoup plus faible (expérience à température limitée.)

2. Le facteur thermique et la Ferruginisation

L'absence totale de Ferruginisation a été aussi une des caractéristiques essentielles de cet essai effectué à la température de 20°C, caractéristique d'autant plus intéressante que théoriquement l'oxydation du fer est toujours possible à l'air, le potentiel du système redox : $4H^+ + O_2 + 4e \rightleftarrows 2H_2O$ étant supérieur, dans tous les cas, à celui du système :

$$Fe^{III} + e \rightleftarrows Fe^{II}.$$

Mais cette oxydation qui exige effectivement la présence d'une certaine quantité d'eau, est nettement favorisée par une élévation de la température (1). On sait par exemple que la vitesse de formation de la rouille en solution saline (3 p. 100 NaCl) augmente d'environ 5 p. 100 *par degré entre* 20 *et* 60°C [W. PALMAER (1939)] et qu'elle est *maxima* vers 70°C [J. GUTH (1940) — A. HACHE (1959)]. Quant à l'influence de la teneur en oxygène dissous dans l'eau, elle est d'autant plus faible que la température est plus élevée.

Le facteur température paraît donc jouer un rôle prépondérant dans les phénomènes de Ferruginisation. Ainsi, au cours de l'essai à 20°C, c'est-à-dire dans des conditions quasi-naturelles, malgré une humidité convenable (20 mm) et une teneur en oxygène trois fois plus élevée que dans l'archétype expérimental, l'individualisation des hydrates ferriques ne s'est pas produite.

Or nous avons vu que l'isotherme annuelle de 20°C était considérée d'après les diverses études statistiques effectuées à la surface du Globe comme la limite inférieure de la Ferruginisation (cf. p. 319). A-t-il donc réellement une signification pédogénétique ?

a) Nous avons été amenés en premier lieu, à rechercher pour la seule zone tropicale (caractérisée par une pluviométrie régulière et abondante et un régime thermique *uniforme*), les différentes régions du Globe où la température constante ne dépasse effectivement pas 20°C. Or, celles-ci sont très difficiles à trouver étant donné que, dans le domaine intertropical, la température moyenne est en pratique *toujours supérieure à* 22°C *et souvent même à* 25°C. Ce n'est que dans les régions *d'altitude* qu'on peut découvrir des stations climatiques présentant cette particularité : citons ainsi l'exemple d'Entebbe (Ouganda) sur l'Équateur à 1 200 m. d'altitude, où la pluviométrie annuelle est de 1 480 mm et la température uniforme de l'ordre de 20°C [Ch. P. PÉGUY (1961)] ; mais, dans de tels cas, on se trouve alors en présence de sols **bruns** tropicaux ou même **bruns latéritiques** (2).

(1) Ainsi, dans les régions polaires, où l'humidité de l'air est pratiquement nulle par suite des grands froids, l'oxydation du fer ne se produit pas. C'est pourquoi P. E. VICTOR a adopté l'acier pour la construction de la base permanente française en Terre-Adélie (Antarctique).

(2) Cas de Madagascar, zone montagneuse où la température moyenne se situe entre 16 et 22°C [P. SEGALEN (1957)].

b) En outre, dans les régions tropicales, à la différence des zones tempérées, le substratum emmagasine de très grandes quantités de chaleur, de telle sorte que la température du sol est généralement *supérieure* à celle de l'air, le plus souvent de 3 à 4°C. [J. ARCHAMBAULT (1960)]. Il n'est donc pas rare de voir en profondeur des températures moyennes oscillant entre 25 et 35°C [R. MAIGNIEN (1958)]. Or, ce sont ces températures, et non les températures atmosphériques, qui interviennent directement au cours des phénomènes pédogénétiques tropicaux.

Ceci étant posé, si l'on compare alors les conditions thermiques de l'essai à 20°C à celles qui caractérisent les climats tropicaux, soit de type normal, soit de type mon-

TABLEAU 108

Caractéristiques		Essai à température limitée	Climat tropical d'altitude (Entebbe)	Climat tropical normal	Archetype expérimental
Températures	Air	20°C	20°C	25°C	70°C
	Eau	20°C	(pas de donnée particulière)	30°C	
Conséquences pédologiques		Aucune individualisation des hydrates de fer	Sols *bruns* (tropicaux ou latéritiques)	Sols *rouges* (ferrugineux tropicaux ou latéritiques)	Individualisation massive des hydrates ferriques (Ferruginisation)

tagneux (tabl. 108), on constate que la température *réelle* de 20°C (eaux d'altération) ne semble pas avoir de signification particulière quant à l'individualisation des hydrates ferriques. *Le processus de Ferruginisation généralisée ne pourrait de ce fait débuter dans le milieu naturel que pour des températures* **actives** *supérieures à* 20°C.

CONCLUSIONS

Pour des conditions hydrodynamiques intenses et en présence de températures supérieures à 20°C, l'abaissement de la température semble maintenir la tendance générale du processus engendré (ALLITISATION) ; elle entraîne néanmoins une diminution *très sensible* de l'intensité de l'élimination, ce qui a pour conséquence de faire apparaître une phase phylliteuse (Smectite), probablement « transitoire », au cours de la décomposition.

A l'opposé, la température modifie le comportement du fer qui, à 20°C, ne s'individualise pas sous forme d'hydrates ferriques au sein du Reliquat d'altération ; elle apparaît donc nettement *comme le facteur* **limitant** *de la Ferruginisation tropicale.*

Il résulte finalement de cette étude, qu'au cours des phénomènes pédogénétiques,

la température intervient beaucoup plus directement dans la Ferruginisation des roches que dans leur évolution allitique. C'est ce qui permet de comprendre que si, à la surface du Globe, on rencontre les « sols ferrugineux tropicaux » (Ferruginisation simple sans Allitisation) dans les régions tropicales *séches*, on ne trouve par contre les « sols bruns latéritiques » que dans les zones tropicales plus *fraîches* que là où dominent habituellement les phénomènes de Ferrallitisation.

Le Directeur-Gérant : M. L. CAGNAC

Imprimerie Bussière à Saint-Amand (Cher), France. — 15-6-1964.

Dépôt légal : 2e trimestre 1964. *N° d'impression : 961.*

ANNALES
AGRONOMIQUES

VOLUME 15 1964 NUMÉRO 4

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE
149, rue de Grenelle - PARIS-7e

Reproduction, même partielle, interdite sans autorisation des auteurs et de l'Institut national de la Recherche agronomique, à l'exception des sommaires et résumés.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ALTÉRATION GÉOCHIMIQUE DES ROCHES CRISTALLINES (1)

TROISIÈME PARTIE

G. PEDRO

Laboratoire des sols
Centre national de Recherches agronomiques, Versailles (Seine-et-Oise)

PLAN

VIII. — Synthèse des données expérimentales sur les phénomènes d'atération.

IX. — Essai sur les principes directeurs de la pédogenèse.

X. — Conséquences sédimentologiques de l'étude expérimentale. Le bilan géochimique exogène.

( ) Troisième partie d'une thèse de Doctorat ès sciences naturelles soutenue à Paris le 15 Avril 1964. La première partie a été publiée dans les Annales agronomiques 1964, 15 (2), la deuxième dans le nº 3.

IIIe PARTIE

BILAN GÉNÉRAL DE L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

« A mesure que l'on approfondit davantage ce qui se passe dans l'écorce du globe, on voit s'agrandir le cercle de décompositions et de recompositions qui forment en quelque sorte l'activité et comme la vie de la matière inorganique. Les composés en apparence les plus fixes subissent cette loi comme les autres et il est intéressant de connaître les divers procédés qui déterminent ces transformations. »

A. DAUBRÉE

Études synthétiques de Géologie expérimentale, 1879.

CHAPITRE VIII

SYNTHÈSE DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES SUR LES PHÉNOMÈNES D'ALTÉRATION

Les différentes expériences envisagées au cours des chapitres précédents, ont été réalisées en présence de conditions assez variées du point de vue physicochimique, hydrodynamique, thermique et pétrographique. A ce sujet, le tableau récapitulatif 109 permet d'embrasser rapidement l'ensemble des modalités de l'étude expérimentale.

TABLEAU 109

Conditions hydrodynamiques	Drainage vertical librement assuré								
	Drainage très intense							Drainage moins intense	
Conditions thermiques	Température élevée (70°C)						Faible température (20°C)	Température élevée (70°C)	
Conditions physicochimiques (pH) Agents d'altération	Eau acétique (2,5)	Eau sulfhydrique (4,5)	Eau carbonique 4,0		Eau pure (6,0)				
Conditions pétrographiques Nature de la roche	Basalte	Granite	Basalte	Granite	Basalte	Volvic	Granite	Basalte	Basalte

Il s'agit maintenant de faire une sorte de bilan général des phénomènes d'altération à partir des divers résultats obtenus en laboratoire.

Ce bilan sera effectué essentiellement à deux niveanx:

— d'abord à un niveau *géochimique* par l'étude du comportement général des principaux éléments (SiO_2 — Al_2O_3 — Fe_2O_3 — MgO) au cours de l'expérimenta-

tion ; on essayera ainsi de mettre en évidence l'influence de chacun des facteurs envisagés sur la dynamique des éléments fondamentaux ;

— en deuxième lieu, à un niveau *minéralogique* par l'examen comparé des conditions expérimentales qui ont réellement présidé à l'apparition de chaque type néogénétique.

Ce sont ces deux groupes de données qui pourront alors servir de base pour tenter une synthèse pédogénétique.

TABLEAU IIO

Composition du litre de lessivage (γ/litre)		Essais	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Bases}$
	Basalte	Témoin (T_2)	1 614	650	—	28	62	289	157	2 800	4,2	3,30
		Essai carbonique	1 878	75	204	249	390	123	81	3 000	42,5	1,95
		Essai acétique	39 820	18 710	5 750	8 930	6 920	5 170	2 180	87 500	2,1	1,45
		Essai à drainage limité	1 300	175	—	36,5	35,5	222	131	1 900	12,6	3,30
		Essai à température limitée	414	18	3	9	22	88	47	600	39,0	2,80
	Granite	Essai carbonique	804	69	105	22	120	46	35	1 200	19,5	3,50
		Essai sulfhydrique	748	31	76	39	157	68	31	1 150	41,0	2,40

TABLEAU III

Composition Centésimale (%)		Essais	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total
	Basalte	Témoin (T_2)	57,7	23,2	—	1,0	2,2	10,3	5,6	100
		Essai carbonique	62,6	2,5	6,8	8,3	13,0	4,1	2,7	100
		Essai acétique	45,5	21,4	6,8	10,0	7,9	5,9	2,5	100
		Essai à drainage limité	68,4	9,4	—	1,9	1,9	11,7	6,9	100
		Essai à température limitée	69,0	3,0	0,5	1,5	3,7	14,5	7,8	100
	Granite	Essai carbonique	66,5	5,8	9,1	1,8	10,0	3,9	2,9	100
		Essai sulfhydrique	65,0	2,7	6,6	3,4	13,7	5,9	2,7	100

I. — COMPORTEMENT DYNAMIQUE DES PRINCIPAUX ÉLÉMENTS

A. SILICE

Un bref regard sur les tableaux récapitulatifs rassemblés en vue de la synthèse générale (tabl. 110 et 111) montre qu'au cours de l'altération expérimentale, la silice a **dans tous les cas** été **fortement** *éliminée des roches originelles*. Cet élément a donc eu du point de vue qualitatif, un comportement dynamique qui est du *même* type, quel que soit le mode d'altération envisagé. Ce fait rapproche ainsi SiO_2 des cations basiques (Mg, Ca, Na, K), alors qu'il l'oppose profondément, du moins dans le cas le plus général, aux éléments habituels des sesquioxydes (Al—Fe).

Mais, en même temps, on peut constater que la quantité réelle de silice exportée varie *sensiblement* suivant les conditions expérimentales ; or c'est là un point fondamental pour la caractérisation générale des processus d'altération géochimique. Il convient donc d'examiner plus particulièrement cet aspect du problème et de préciser le comportement de SiO_2 en fonction des divers paramètres qui sont susceptibles de jouer un rôle au cours des phénomènes de la décomposition superficielle.

1. Influence du pH

On a longtemps admis en Géochimie, comme le rappelait récemment G. Millo, 1959 — 1960 — 1961), que la silice était pratiquement insoluble en milieu acide, alors

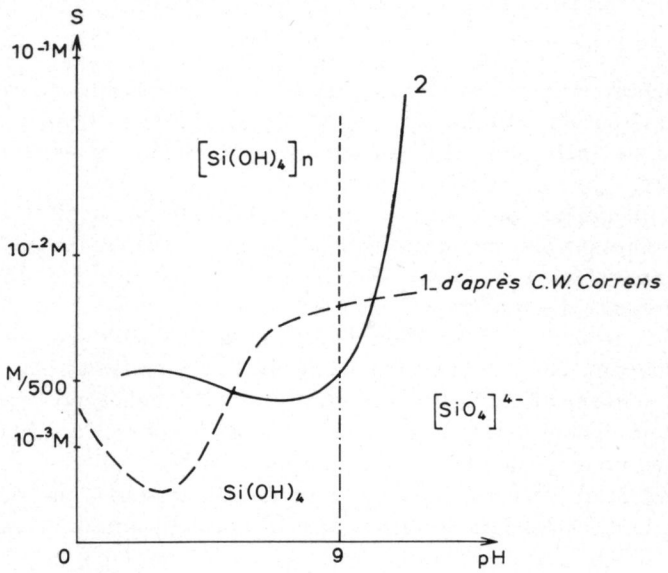


Fig. 45

que sa solubilité augmentait nettement au-dessus de pH = 4,0 pour devenir même très grande en milieu fortement alcalin (fig. 45 : courbe 1).

En réalité, le problème ne semble pas se présenter de cette façon. Les travaux récents [G. B. ALEXANDER et *al.* (1954) ; K. B. KRAUSKOPF (1959) ; G. OKAMOTO et *al.* (1957) ; B. SIFFERT (1962)] effectués à partir de gels amorphes ont montré en effet que :

a) en dessous de pH = 9, la silice dissoute se trouve sous la forme de groupement *monomoléculaire* $Si[OH]_4$ alors qu'au-dessus de pH = 9, elle existe à l'état plus ou moins dissocié.

b) La silice dissoute pour des pH plus bas que 9, reste à l'état monomère tant que la concentration en SiO_2 est inférieure à une valeur assez bien définie [120 — 140 mg/l]. Inversement, au-dessus de cette valeur, les molécules élémentaires se polymérisent et constituent des gels colloïdaux :

$$n\mathrm{Si(OH)_4} \rightleftarrows [\mathrm{SiO(OH)_2}]_n + n\mathrm{H_2O}.$$

Or les résultats analytiques relatifs à ce problème montrent que l'équilibre de polymérisation-dépolymérisation se produit pour une teneur en SiO_2 *à peu près constante en fonction du pH*, dès que ce dernier devient inférieur à 9 (fig. 45 : courbe 2).

On peut alors déduire de ces remarques, *qu'en dessous de pH* = 9, la silice *dissoute* n'est pas influencée par la concentration en ions $[H^+]$ du milieu, donc que son comportement doit être qualitativement le même, quelle que soit la valeur du pH. Mais ces études, par contre, ne donnent aucun renseignement sur la quantité *absolue* de SiO_2 réellement libérée lors de la mise en solution d'un échantillon siliceux et sur les valeurs de solubilisation caractérisant chacun des pH d'extraction. C'est là pourtant le problème essentiel si l'on veut comprendre l'influence jouée par les conditions physicochimiques dans l'altération générale des roches silicatées.

***

Les données relatives aux différentes teneurs en silice dissoute à partir d'un Basalte et exportée en solution vraie au cours des essais en présence d'eau pure(pH =6,0), d'eau carbonique (pH = 4,0) et d'eau acétique (pH = 2,5) ont été rapportées dans le tableau 112.

En valeur *absolue*, on constate ainsi que la quantité de silice chimiquement éliminée est d'autant plus importante que les solutions d'altération sont plus *acides* : si elle est représentée par 1,0 à pH = 6, elle passe en effet à 1,2 en présence de CO_2 et à 25 en présence d'eau acétique.

L'augmentation de la dissolution de SiO_2 en milieu acide semble donc considérable. Les travaux effectués au laboratoire de I. N. GINZBURG par E. C. KABANOVA (1960) confirment d'ailleurs ce résultat général ; en effet, pour des essais effectués à 50°C, la dissolution de la silice par l'eau a été, pour le Quartz, 1,5 fois plus importante en présence de CO_2 qu'en atmosphère inerte.

Dans ces conditions, les résultats expérimentaux sont donc diamétralement opposés aux données classiques énoncées dans le postulat traditionnel de la Géochimie exogène.

Mais on sait aujourd'hui que ce n'est pas la quantité totale d'un élément subissant un certain lessivage qui constitue en Pédologie le fait essentiel. Ce qui est fondamental avant tout, c'est la proportion de cet élément dans les eaux de drainage *par rapport aux autres cations* exportés. Et à ce sujet, les comparaisons entre les divers

essais de cette étude s'avèrent assez caractéristiques. On constate en effet que si la silice a été considérablement lessivée à pH = 2,5, elle a été cependant relativement *moins* exportée par rapport à l'aluminium que dans les essais à l'eau pure et surtout que dans les expériences « carboniques » (tabl. 112). De même, par rapport aux cations basiques, SiO_2 a été relativement moins éliminé à pH = 4 (0,6) et à pH = 2,5 (0,4) qu'en présence d'eau pure (tabl. 112). De ce fait, la proportion de silice lessivée ne représente globalement que 45,5 p. 100 dans le lessivat « acétique », alors qu'elle est de 57,7 p. 100 dans le lessivat « Témoin » et de 62,6 p. 100 en présence de CO_2 (1).

Ainsi, en valeur relative, on trouve un résultat général absolument *inverse* de celui énoncé dans les lignes précédentes à partir des quantités « absolues ». L'exportation de la silice par rapport aux autres éléments (R_2O_3—Bases) est donc finalement bien moins importante lorsque l'altération est provoquée par des eaux nettement acides.

TABLEAU 112

Basalte — Granulométrie fine

Paramètres		Eau acétique (pH = 2,5)	Eau carbonique (pH = 4,0)	Eau pure (pH = 6,0)
SiO_2 (γ/litre de lessivage)	Valeurs absolues	39 820	1 878	1 614
	Coefficients de comparaison	24,5	1,2	1,0
SiO_2 (% dans le lessivat global)	Valeurs réelles	45,5	62,6	57,7
$Ki = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	Valeurs brutes	2,1	42,5	4,2
	Coefficients de comparaison	0,5	10,0	1,0
$L = \frac{SiO_2}{Bases}$	Valeurs brutes	1,45	1,95	3,30
	Coefficients de comparaison	0,4	0,6	1,0

2. Influence du drainage (Tableau 113)

Pour une température élevée, l'extraction de la silice en valeur *absolue* est assez peu influencée par le drainage. En effet, lorsque le lessivage a été diminué de 12,5, la quantité de SiO_2 éliminée est passée seulement de 1,0 à 0,8.

Il en a été de même si on la rapporte aux cations basiques exportés.

Par contre, pour une élimination d'alumine *identique*, la silice est en valeur relative 3 fois moins lessivée en présence d'un drainage intense. Aussi, la proportion

(1) Résultat global légèrement faussé par l'importante exportation d'aluminium qui a caractérisé l'expérience à l'eau pure.

de SiO_2 dans les eaux d'altération a-t-elle globalement augmentée de 57,7 p. 100 à 69,0 p. 100 lorsque l'intensité du drainage a été abaissée de 12,5 fois.

En définitive, on constate qu'un lessivage considérable, s'il correspond bien à une certaine extraction de la silice, peut néanmoins s'accompagner d'une réduction de son élimination par rapport aux autres éléments et en particulier *par rapport à l'aluminium.*

TABLEAU 113

Basalte — Granulométrie fine — Essais à l'eau pure

Paramètres		Témoin (T_2)	Essai à drainage limité	Essai à faible température
SiO_2 (γ/litre de lessivage)	Valeurs absolues	1 614	1 300	414
	Coefficients de comparaison	1,0	0,8	0,25
SiO_2 (% du lessivat global)	Valeurs réelles	57,7	69,0	68,0
$Ki = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	Valeurs brutes	4,2	12,6	39,0
	Coefficients de comparaison	1,0	3,0	9,3
$L = \frac{SiO_2}{Bases}$	Valeurs brutes	3,3	3,3	2,8
	Coefficients de comparaison	1,0	1,0	0,85

3. Influence de la température (Tableau **113**)

L'augmentation en valeur absolue de l'extraction de la silice avec la température paraît être, comme celle d'ailleurs de tous les cations, une conséquence de la loi de VAN'T HOFF-ARRHENIUS. L'étude expérimentale permet de confirmer ce point, puisque le passage de la température de 20 à 70°C a multiplié par 4 l'élimination de la silice. Elle est, en même temps, en parfait accord quantitatif avec les essais similaires de E. C. KABANOVA (1960) qui a trouvé que la solubilité de la silice était multipliée par 1,5 pour le Quartz et 4 pour l'Opale entre 25 et 50°C.

Mais, là encore, cet accroissement de l'exportation de SiO_2 avec la température, n'a pas l'influence attendue sur la composition ionique des eaux de lessivage. En effet, bien que l'élimination relative par rapport aux bases reste inchangée, on constate que pour une quantité identique d'alumine évacuée, le taux de SiO_2 entraîné a été multiplié par 9,3, lorsque la température est passée de 70 à 20°C, *ce qui est considé-*

rable. Aussi, la proportion de silice au sein du lessivat s'est-elle élevée dans ces conditions de 57,7 p. 100 à 68, 0 p. 100.

On remarque donc finalement que si l'augmentation de la température favorise nettement l'exportation totale de SiO_2, elle ne le fait pas au détriment des autres éléments et en particulier de l'aluminium dont l'entraînement s'est accru dans le même temps d'une manière encore plus accentuée.

4. Influence des Roches-mères

Les expériences à l'eau pure et à l'eau carbonique effectuées dans des conditions identiques sur Granite et sur Basalte montrent tout d'abord que l'extraction de la silice *dans les deux types d'essais* a été, en valeur *absolue,* au moins *deux fois plus importante* à partir de la roche basaltique (tabl. 114). On remarque en outre, lorsqu'on rapporte l'exportation quantitative au contenu initial de chacune des roches en SiO_2, que c'est la roche la **plus** siliceuse (Granite) qui, pour le *même* temps d'altération, a toujours été la **moins** appauvrie en silice. Enfin, on constate en ce qui concerne l'élimination de SiO_2 par rapport à celle des bases (paramètre N) que la silice a été, en valeur relative, d'autant plus exportée que la roche originelle contient *plus de cations basiques.* Ainsi, dans les conditions des études expérimentales, *l'exportation de SiO_2 est d'autant plus aisée que la roche est moins riche en silice, c'est-à-dire plus basique.*

TABLEAU 114

Essais	Eau pure Granulométrie grossière		Eau carbonique Granulométrie fine	
Types de Roche	Granite	Basalte	Granite	Basalte
Teneur de la Roche en silice (%)	67,70	45,50	67,70	45,50
SiO_2 exporté (en γ/litre de lessivage) ...	766	1 622	804	1 878
SiO_2 lessivé en % du contenu initial ...	2,0	6,0	2,4	12,0
Teneur de la Roche en bases (%)	11,4	24,0	11,4	24,0
$R = \frac{SiO_2}{Bases}$ (Roche initiale)	3,5	1,5	3,5	1,5
$L = \frac{SiO_2}{Bases}$ (Lessivat)	5,4	3,5	3,5	1,9
$N = \frac{L}{R}$	1,5	2,3	1,0	1,3

Mais la comparaison entre les deux types d'essais (eau pure — eau carbonique) permet en outre d'envisager un des aspects de l'interaction roche-agent d'altération. On a reporté à cet effet sur un graphique, les valeurs obtenues dans les deux cas pour

l'extraction de la silice rapportée à la teneur initiale caractérisant chacune des roches-mères (fig. 46).

L'examen du diagramme précise les deux remarques précédentes : tout d'abord, pour chacun des deux traitements, l'exportation de SiO_2 s'élève lorsque la teneur initiale de la roche en silice diminue. Mais, en outre, l'accroissement de l'élimination

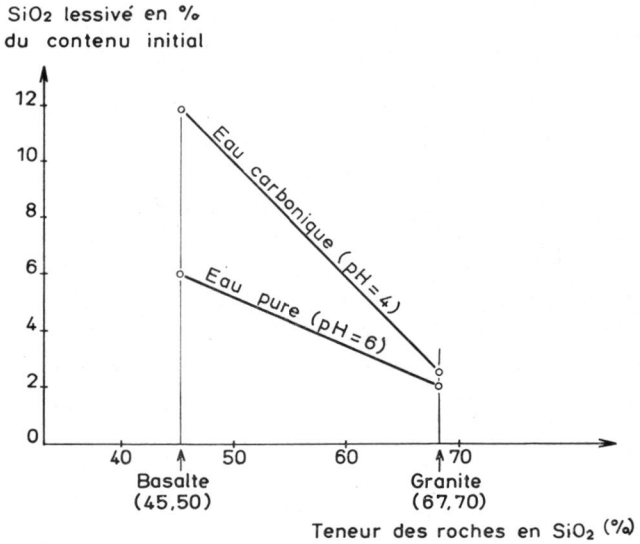


FIG. 46

en SiO_2 obtenu en présence de gaz carbonique *par rapport à l'essai à l'eau pure,* est beaucoup plus important dans le cas du Basalte qu'avec le Granite.

Il en résulte que :

a) Si le pH des eaux d'altération devient plus acide, l'extraction de la silice augmente en valeur absolue dans tous les cas, c'est-à-dire **quelque soit le matériel pétrographique originel.**

b) L'accroissement de l'élimination enregistré est d'autant plus prononcé que la roche expérimentée est **moins** riche en silice.

Ceci revient donc à dire que *si la désilicificaton des roches basiques* (Basalte) *est favorisée en milieu neutre qar rapport à celle de roches plus siliceuses* (Granite), *elle est encore beaucoup plus favorisée en conditions acides.* C'est là un élément extrêmement important pour comprendre le rôle du caractère pétrographique de la roche-mère dans le développement général des phénomènes d'altération et en particulier dans la genèse du processus de Podzolisation (vide infra).

Conclusions

— *En valeur absolue,* le lessivage de la silice a été favorisé légèrement par une augmentation du drainage, sensiblement par l'élévation de la température et très nettement par la diminution du pH des solutions d'altération. En outre, il a été d'autant plus intense que la roche utilisée était moins riche en SiO_2.

— Par contre, *en valeur relative*, on peut dire que dans l'ensemble, la silice a été d'autant moins éliminée que son exportation quantitative était plus favorisée; c'est donc dans l'essai acétique que l'entraînement de SiO_2 a été relativement le plus faible (tabl. 115).

TABLEAU 115

Paramètres		Essai à l'eau acétique	Essai-témoin à l'eau pure	Essai à drainage limité	Essai à faible température
Quantité de SiO_2 exportée (en γ/litre de lessivage)	Valeurs absolues	39 820	1 614	1 300	414
	Coefficients de comparaison	96	3,9	3,1	1
SiO_2 (% du lessivat global)		45,5	57,7	69,0	68,0

On est ainsi amené à conclure de cette rapide vue d'ensemble que, si la silice est **toujours** éliminée au cours de la décomposition chimique des roches, son exportation est toutefois plus ou moins intense, suivant les conditions d'altération, par rapport aux *autres* cations. Le problème revient donc à examiner maintenant le comportement des divers éléments et en particulier celui de l'aluminium qui est, après le silicium, le cation le plus important de la lithosphère.

B. — ALUMINIUM

Si l'examen des tableaux récapitulatifs (tabl. 110 et 111, p. 344) fait apparaître un « certain » lessivage de l'aluminium au cours de l'altération expérimentale, il montre toutefois que l'intensité de ce lessivage peut varier considérablement d'un essai à l'autre. On constate ainsi que l'extraction est très importante dans certaines conditions, en particulier en présence d'acide acétique, alors qu'elle est inexistante dans d'autres cas (eau carbonique — eau sulfhydrique) où l'aluminium a été maintenu dans sa presque totalité, au sein des Reliquats de la décomposition, sous forme d'hydroxydes cristallisés. Le comportement de cet élément est donc essentiellement *variable* suivant les conditions de l'altération.

C'est pourquoi, une mise au point générale effectuée à partir de l'ensemble des données qui résultent de l'étude expérimentale, semble indispensable si l'on veut caractériser géochimiquement les divers phénomènes pédogénétiques.

1. Influence des conditions physicochimiques et rôle des agents d'altération

L'étude de la précipitation et de la redissolution de l'alumine en fonction du pH a fait l'objet de si nombreux travaux en chimie analytique que la courbe de solu-

bilité apparente est aujourd'hui bien connue (fig. 47) [G. CHARLOT (1957)]. On sait ainsi que le cation Al^{3+} ne peut exister, pour une concentration molaire de 10^{-2} M, qu'en dessous de pH = 4, pH auquel il commence à précipiter sous forme d'hydroxyde $Al(OH)_3$. Au-dessus de pH = 11,9, le précipité commence à se redissoudre

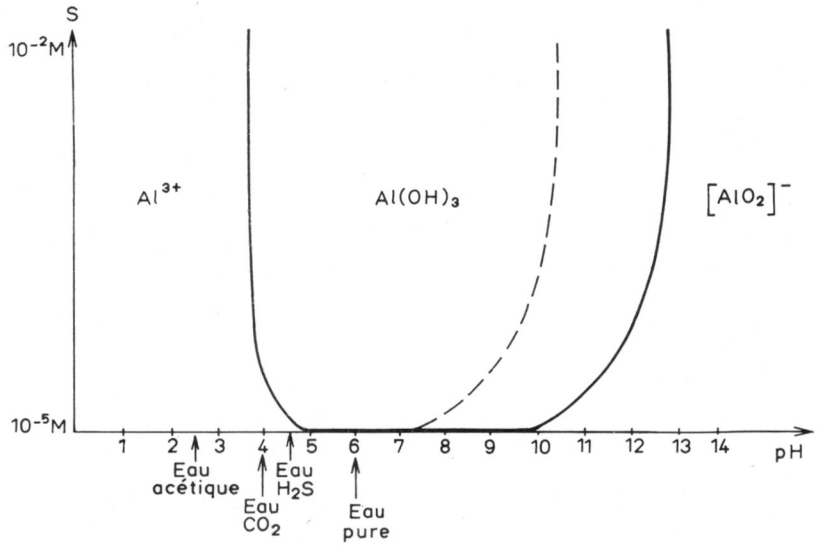


FIG. 47

et l'aluminium repasse en solution sous forme d'ion aluminate $[AlO_2]^-$. Pour les plus faibles concentrations, de l'ordre de 10^{-5} M qui nous intéressent ici (1 mg/l Al_2O_3), le domaine d'insolubilisation de l'alumine est un peu plus restreint et ne débute qu'à pH = 5,1.

TABLEAU 116

Roche mère		Basalte			Granite	
Agents d'altération (pH)		Acide acétique (pH = 2,5)	CO_2 (pH = 4,0)	Eau pure (pH = 6,0)	CO_2 (pH = 4,0)	H_2S (pH = 4,5)
Al_2O_3 (γ/litre de lessivage)	Valeurs absolues	18 170	75	650	69	31
	Coefficients de comparaison	28	0,1	1	2,2	1
$K_i = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	Valeurs brutes	2,1	42,5	4,2	19,5	41,0
	Quantité *moléculaire* d'Al_2O_3 pour 1 de SiO_2	2	0,1	1	2	1

Ainsi, théoriquement, l'aluminium n'existe en solution que pour des pH acides ou basiques *prononcés*. C'est pourquoi, nous avons été amenés à étudier l'altération des

roches, soit en milieu *très acide* [Acide acétique — pH = 2,5], soit en milieu *peu acide* [Acides carbonique et sulfhydrique — pH = 4,0-4,5], soit enfin en milieu *neutre* [Eau pure — pH = 6,0].

Les résultats généraux rassemblés dans le tableau 116 montrent tout d'abord qu'en *valeur absolue* et *par rapport à l'eau pure* (1,0), l'aluminium a été nettement moins exporté dans les essais « carbonique » (0,1) et « sulfhydrique », mais qu'il a été encore beaucoup plus éliminé en présence d'acide acétique (28). On retrouve d'ailleurs cette tendance en *valeur relative* puisque, pour une quantité moléculaire identique de silice évacuée, l'alumine a été par exemple 20 fois plus exportée en présence d'eau acétique que par l'intermédiaire de l'eau carbonique.

***

— En premier lieu, le comportement de l'aluminium **en conditions acétiques** semble tout à fait normal. En effet, à pH = 2,5, Al^{3+} est situé à l'intérieur de son domaine de solubilité et est, de ce fait, aisément extrait des roches ; lors de l'attaque, il se constitue ainsi des sels acétiques d'aluminium qui, solubles, sont entraînés **en totalité** par les eaux de drainage. L'altération d'un aluminosilicate primaire, tel que l'ORTHOSE par exemple, peut alors être représentée de la façon suivante (1) :

$$[Si_3\,AlO_8K] + 4\,CH_3\,COOH + 4H_2O \longrightarrow 3\,Si(OH)_4 + \boxed{Al(CH_3COO)_3} + KCH_3\,COO \qquad (I)\ (2)$$

soluble (↓) — soluble (↓) — soluble (↓)

— **En présence d'acide carbonique ou d'acide sulfhydrique**, le comportement de l'aluminium reste encore très simple mais le mécanisme de la décomposition devient plus complexe. En effet, à ces pH d'altération (4,0-4,5), l'évacuation de l'aluminium libéré pourrait encore théoriquement s'effectuer. Mais l'extraction simultanée des autres cations tels que K, Na, Ca suffit, comme on l'a vu, à augmenter le pH des eaux d'altération et à modifier complètement les conditions du milieu vis-à-vis de l'aluminium. Les sels éventuellement engendrés sont alors hydrolysés avec *précipitation immédiate d'hydroxyde* insoluble au sein du milieu d'extraction.

La décomposition de l'orthose sous l'action d'un lessivage carbonique peut donc s'écrire :

$$2[Si_3AlO_8K] + 4CO_2 + 12H_2O \longrightarrow 6Si(OH)_4 + Al_2(CO_3)_3 + K_2CO_3$$

$$Al_2(CO_3)_3 + 3H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 3CO_2$$

(1) Il ne convient pas d'attacher à ces réactions une importance exagérée ; elles ne constituent en effet qu'un moyen *commode* pour représenter le mécanisme de la décomposition chimique.

(2) Signes admis dans ce travail :
. ↓ Élimination avec les eaux de drainage.
. → Précipitation et maintien sur place.

ce qui donne au total :

$$2[Si_3Al^{IV}O_8K) + CO_2 + 15H_2O \longrightarrow 6Si(OH)_4 + 2\boxed{Al^{VI}(OH)_3} + K_2CO_3 \qquad (II)$$

Ainsi, en milieu « acide », c'est-à-dire à pH inférieur ou égal à 4, le comportement de l'aluminium a été foncièrement différent suivant que l'altération était provoquée par de l'eau acétique ou par des eaux carboniques et sulfhydriques, ce qui tend à montrer que le mode de décomposition peut être dynamiquement *opposé* alors que le pH et toutes les autres conditions sont similaires.

Pour comprendre convenablement les phénomènes, il est alors nécessaire de faire intervenir la *force* de l'acide envisagé par rapport au caractère acido-basique du cation considéré. Pour Al par exemple, le tableau des pK établi d'après les données de G. CHARLOT (1957), montre que l'acidité acétique est la seule ici à être plus forte que l'acidité de l'ion Al^{3+}. Il n'y a donc que l'eau acétique qui, dans nos essais, pouvait provoquer le déplacement de tout l'aluminium présent dans la fraction décomposée de la roche.

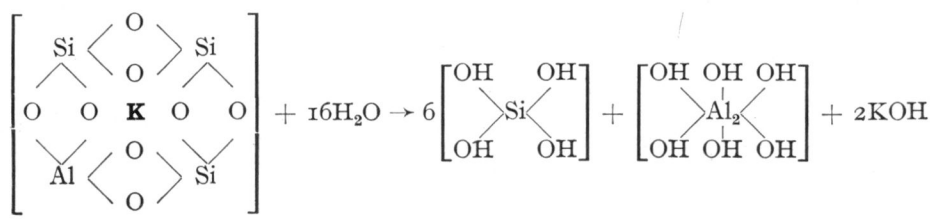
TABLEAU 117

Nature de l'acide	Acide acétique CH_3-COOH	Ion Al^{3+}	Acide carbonique CO_3H_2	Acide sulfhydrique H_2S
pK_1	4,8	4,9	6,4	7,0

— Enfin, **en présence d'eau pure** (pH = 6,0), le comportement de l'aluminium devient assez surprenant et semble même échapper aux lois classiques de la chimie analytique. On devrait en effet obtenir, (puisqu'à ce pH nous nous trouvons *à l'intérieur* du domaine d'insolubilité de l'alumine), une décomposition globale de la forme :

$$[Si_3Al^{IV}O_8K] + 8H_2O \longrightarrow 3Si(OH)_4 + \boxed{Al^{VI}(OH)_3} + KOH \qquad (III)$$

ou en formule développée :



avec accumulation totale de l'aluminium ; Cette relation (III) montre en outre que le maintien théorique de l'ion Al^{3+} *in situ* avec formation d'hydroxyde nécessite la libération de l'aluminium tétraédrique du réseau et sa transformation totale et immédiate en aluminium octaédrique.

En réalité, nous avons constaté que dans les conditions hydrolytiques :

1) une certaine quantité d'Al était *lessivée* en même temps que la silice et étroitement « associée » à cette dernière ; l'étude des gels constituant les lessivats de concentration nous l'a d'ailleurs montré assez nettement (cf. p. 108).

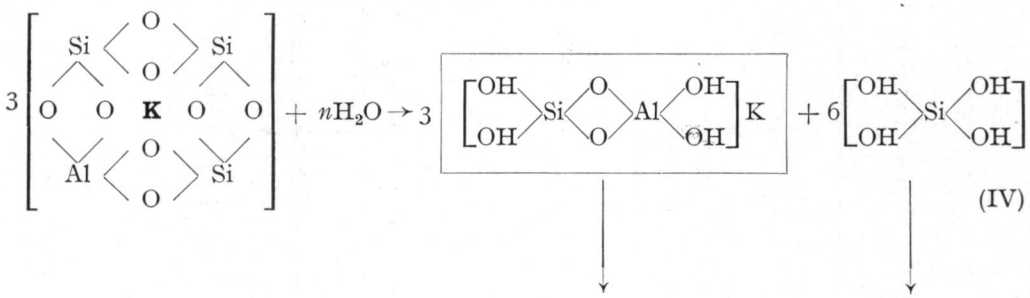
2) une partie de l'aluminium ainsi transporté pouvait *se déposer* en certains points du dispositif expérimental (zone phréatique) et même cristalliser sous forme de Gibbsite, c'est à dire de minéraux où Al est hexaccoordonné (cf. p. 131 et p. 142).

Dans ces conditions, on a été conduit à expliquer un tel comportement à l'aide du schéma suivant :

α) Au cours de la décomposition chimique, une partie de l'aluminium tetraédrique ou « pseudosilicique » est extraite, *comme la silice et en même temps qu'elle*, par dislocation incomplète de certains anneaux feldspathiques. On aurait ainsi libération d'ions complexes, du type :

par exemple, qui seraient solubles ou pseudosolubles de la même façon que l'est la silice pure $Si[OH]_4$ pour des conditions analogues (vide supra, p. 245).

Dans cette hypothèse, la décomposition se présenterait alors *pour un certain nombre d'anneaux* comme il est indiqué ci-après [réaction (IV)].



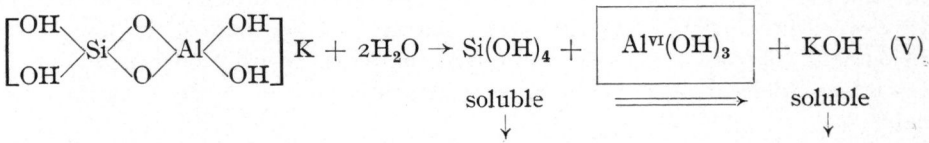
(IV)

β) Mais, ces ions complexes aluminosiliciques ont *à se mettre à leur tour en équilibre* avec le milieu d'extraction. L'expérience montre par exemple qu'ils semblent relativement stables en milieu très dilué, alors qu'ils tendent à se disloquer lentement, lorsque la concentration augmente, et à libérer ainsi de l'aluminium octaédrique : on a vu en effet, que pour les essais réalisés à partir du Basalte et de Volvic, la cristallisation de la Gibbsite se faisait exclusivement dans le manchon, c'est-à-dire là où *s'accumulent* momentanément les solutions provenant de l'altération atmosphérique. Par contre, elle n'a pas été obtenue dans l'essai sur Granite de la *même* expérience où les quantités extraites sont beaucoup plus faibles et où, de ce fait, la concentration des éléments au sein du manchon est nettement inférieure (cf. p. 153 et 159).

TABLEAU II8

Zones expérimentales		Réactions de décomposition et de précipitation	Hydroxydes d'aluminium (néogénèse)
Zone d'infiltration pédologique	Zone d'altération atmosphérique	$n\,[Si_3AlO_8K] \xrightarrow{(B)} B\,\boxed{[Si\,Al^{IV}O_2(OH)_4]K} + 2B\,[Si(OH)_4]$; $\xrightarrow{(A)} 6A\,[Si(OH)_4] + AKOH + A\,Al^{VI}O.OH \Longrightarrow$	A. BOEHMITE
	Zone phréatique	$(B-x)\,\boxed{[Si\,Al^{IV}O_2(OH)_4]K} + x\,[Si(OH)_4] + x\,KOH + x\,Al^{VI}(OH)_3 \Longrightarrow$	x. GIBBSITE
	Siphon	$[B-(x+y)]\,\boxed{[Si\,Al^{IV}O_2(OH)_4]K} + y\,[Si(OH)_4] + y\,KOH + y\,Al^{VI}(OH)_3 \Longrightarrow$	y. GIBBSITE
Lessivat global (composition)		$B-(x+y)\,[Si\,Al^{IV}O_2(OH)_4]K + (6A+2B+x+y)\,[Si(OH)_4] + (A+x+y)\,[KOH]$	—

Ainsi, dans certaines conditions, les ions aluminosiliciques semblent pouvoir **se disloquer** avec libération *réelle* d'alumine libre [réaction (V)].



En définitive, d'après le schéma précédent, la décomposition « hydrolytique » de l'orthose dans les conditions expérimentales se serait déroulée ainsi qu'il est indiqué dans le tableau 118.

Il reste maintenant à examiner les rôles que l'intensité du drainage et la température d'altération peuvent jouer effectivement sur ce mode de dissociation hydrolytique.

2. Influence du drainage et de la température sur la décomposition hydrolytique

— Lorsque le drainage total est devenu 12,5 fois moins intense tout en restant encore abondant (supérieur à 400 cm³ jour), on constate une nette diminution de l'exportation de l'aluminium en valeur absolue (élimination 4 fois moins importante environ) et aussi relativement à la silice (évacuation 3 fois plus faible) (tabl. 119).

TABLEAU 119

Basalte — Granulométrie fine — Essai à l'eau pure

Paramètres		Témoin (T_2)	Essai à drainage limité	Essai à faible température
Al_2O_3 (γ/litre de lessivage)	Valeurs absolues	650	175	18
	Coefficients de comparaison	1	0,37	0,035
$Ki = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	Valeurs brutes	4,2	12,6	39,0
	Quantité moléculaire d'Al_2O_3 pour 1 de SiO_2	1	0,3	0,1

Ainsi, lors de la décomposition en présence d'eau pure, l'aluminium semble, pour un temps d'altération bien défini, d'autant moins éliminé que le drainage (vitesse de circulation) est plus faible. C'est là un résultat qui s'accorde avec l'hypothèse de la dissociation hydrolytique ; car si la décomposition est du même type et le rythme de l'extraction sensiblement identique (cf. p. 316), *l'entraînement par l'eau* est par contre beaucoup moins rapide et la durée de contact dans la zone phréatique bien plus longue. Aussi, la destruction des ions complexes aluminosiliciques engendrés

au cours de la décomposition aurait-elle dans ces conditions le temps de se réaliser *plus complètement* que dans l'archétype expérimental, ce qui devrait entraîner une précipitation relativement plus abondante d'hydroxyde $Al(OH)_3$ dans le manchon. Or c'est effectivement ce que nous avons constaté au laboratoire (cf. p. 313) ; l'apparition de la Gibbsite dans l'essai à drainage limité s'est même produite au bout d'un temps sensiblement plus court que celui enregistré lors de l'expérience fondamentale.

— Lorsque pour un drainage total similaire, on diminue maintenant la température de l'essai de 70 à 20°C, on peut noter que l'élimination de l'aluminium devient encore moins intense, aussi bien en valeur absolue (exportation 30 fois plus faible) que par rapport à la silice (évacuation relative 10 fois moins importante) (tabl. 119). Mais à la fin de l'essai, il n'y avait pas encore eu pourtant accumulation d'alumine au sein du Reliquat ou même formation de phyllosilicates alumineux, alors qu'une saponite magnésienne s'est parfaitement édifiée dans ces conditions.

On peut alors penser qu'à la température de 20°C, la décomposition des roches a été si faible que les aluminosilicates primaires se sont *très peu* disloqués pour liberer en particulier des ions complexes aluminosiliciques. Mais comme, en même temps, l'entraînement hydrique est resté aussi intense que celui réalisé dans l'expérience fondamentale, la concentration du manchon en aluminium « mobilisé » n'a jamais pu s'élever bien haut. Conformément au schéma précédent, il n'y aurait donc pu y avoir dans ce cas formation d'hydroxyde gibbsitique au sein de la zone phréatique ; c'est d'ailleurs ce qui est confirmé par l'expérience.

TABLEAU 120

Conditions thermo-hydriques	Température élevée			Faible température
	Drainage peu abondant		Drainage très abondant	
Types d'essais	Essai à drainage limité		Essai « Témoin » (T_2)	Essai à faible température
Extraction	**intense** ⟹ Al^{VI} ; ↓ Beaucoup d'ions $[SiAlO_2(OH)_4]K$		**intense** ⟹ Al^{VI} ; ↓ Beaucoup d'ions $[SiAlO_2(OH)_4]K$	**faible** ; ↓ peu d'ions $[SiAlO_2(OH)_4]K$
Évacuation par entraînement hydrique	**lente** : concentration en ions conplexes *relativement élevée* (dislocation)		**plus rapide** : concentration en ions complexes *plus faible* (dislocation moyenne)	**rapide** : concentration en ions complexes *très faible* (dislocation inexistante)
Résultante	peu d'Al éliminé par lessivage	majeure partie d'Al accumulée $Al(OH)_3$ ⟹	élimination plus importante d'Al	Moins d'Al accumulé $Al(OH)_3$ ⟹	*tout* Al extrait est éliminé

On constate ainsi qu'à basse température et en présence d'un drainage *très* abondant, le petit nombre d'ions complexes engendrés lors de la décomposition hydrolytique n'a pas le temps de se disloquer avant l'évacuation *définitive* par siphonage, de telle sorte que tout l'aluminium libéré peut être entraîné rapidement et complètement au cours d'un lessivage continu.

***

En définitive cette expérience montre que les valeurs prises **simultanément** *par l'intensité de la* **libération** *des éléments* d'une part (décomposition *sensu stricto*) et *par la vitesse de leur* **évacuation** d'autre part, paraissent jouer un rôle essentiel au cours des phénomènes d'altération. Le tableau 120 qui schématise les diverses éventualités dynamiques obtenues au laboratoire pendant l'altération « hydrolytique », montre ainsi qu'un équilibre bien défini entre les deux courants semble nécessaire à la transformation cristallochimique de l'aluminium IV en aluminium VI et, par là même, au maintien sur place de l'alumine libérée.

Conclusions

L'extraction de l'aluminium d'une carcasse feldspathique constitue un des problèmes essentiels de la décomposition chimique des roches.

a) Nous avons vu qu'en présence d'eau pure, cette extraction résultait d'une véritable dissociation cristallochimique de la charpente tetraédrique avec libération d'ions simples $[Al^{VI}(OH)_n]$ pour une part et d'ions complexes du type $[SiAlO_2(OH)_4]K$ pour une autre part. Cette extraction hydrolytique semble indépendante de la vitesse de drainage, alors qu'elle est nettement favorisée par une augmentation de la température.

b) D'un autre côté, nous avons pu constater que l'extraction de l'aluminium était facilitée par la présence d'agents tels que l'acide acétique, l'acide carbonique ou l'acide sulfhydrique, et même qu'elle était d'autant plus prononcée que les réactifs utilisés ont une affinité chimique pour l'ion Al^{3+} plus grande que n'en a la silice en solution (tabl. 121) ; l'aluminium peut donc être capté aisément par les anions *acides* à l'intérieur même des carcasses silicatées.

TABLEAU 121

Réactifs	Acide acétique CH_3COOH	Acide carbonique CO_3H_2	Acide sulfhydrique H_2S	Silice $Si(OH)_4$
pK_1	4,8	6,4	7,0	10,0

***

Quant au *comportement* de l'aluminium extrait, il est plus ou moins net suivant les conditions de l'altération :

a) Il est simple en présence d'acide acétique, puisqu'on se trouve à un pH où Al

existe à l'état d'ion simple (fig. 47). Il y a donc LESSIVAGE INTÉGRAL lors de la percolation (tabl. 122).

b) Il est simple encore en présence des acides carboniques et sulfhydriques. Les composés d'extraction étant immédiatement hydrolysés, l'aluminium libéré est alors précipité sous forme d'hydroxyde dans la zone même de l'altération [réaction (II) p. 354]. La décomposition pédologique se traduit donc par une ACCUMULATION TOTALE de l'aluminium (tabl. 122).

TABLEAU 122

Température	Température élevée (70° C)				Température (20° C)
Drainage	Drainage très intense			Drainage moins intense	Drainage très intense
Agents d'altération (pH)	Eau acétique (2,5)	Eau carbonique (4,0)	Eau sulfhydrique (2,5)	Eau pure (6,0)	
Intensité de l'extraction de l'aluminium	Très importante	Importante	Importante	Assez importante	Faible
Accumulation de l'Aluminium libéré	—	Accumulation *totale*		Accumulation *partielle*	—
Évacuation de l'Aluminium libéré	Lessivage *total*	—	—	Lessivage *partiel*	Lessivage *total*
Tendance pédologique	Tendance **podzolisante**	Tendance **allitique**			—

c) Mais en présence d'eau pure, le problème devient plus délicat car la dislocation des ions complexes solubles $[SiAl\,O_2(OH)_4]K$ dépend *de la concentration des solutions d'altération, qui est elle-même en relation directe avec la* **vitesse de drainage** (tabl, 120).

— Lorsque le lessivage est très intense, la concentration des eaux n'est pas suffisamment élevée pour que le complexe se dissocie. Il y a donc une possibilité pour l'aluminium d'être éliminé.

— Par contre, si le drainage est plus lent, la concentration s'élève assez rapidement ; la dislocation peut alors se produire dans le manchon avec formation d'hydroxyde insoluble. La majeure partie de l'aluminium s'accumule, dans ce cas, au sein des horizons d'altération.

Ainsi le comportement de l'aluminium en présence d'eau pure résulte d'un **équilibre dynamique** qui s'établit dans le milieu d'altération entre la *vitesse de l'extraction* pour laquelle la **température** joue un grand rôle et la *vitesse de l'entraînement hydrique* qui, pour une grande part, dépend du **drainage**. Les facteurs « climatiques » semblent donc intervenir très directement dans l'évolution de cet élément au cours des phénomènes de décomposition.

C. — ÉLÉMENTS FERROMAGNÉSIENS

C I. — DYNAMIQUE DU FER.

Au cours de l'étude expérimentale, le fer a eu, comme le montre l'examen des tableaux synthétiques 110 et 111, un comportement très variable suivant les conditions de l'altération. Nous avons vu en effet que, dans certains cas, cet élément s'accumulait *intégralement* au sein du Reliquat de la décomposition avec individualisation d'hydrates ferriques alors que dans d'autres essais, il subissait un lessivage notable et faisait alors partie de la phase migratrice de la pédogenèse.

Il convient d'établir maintenant un bilan général en fonction des diverses conditions expérimentales.

1. Influence des conditions physicochimiques — Rôle du pH et du potentiel d'oxydo-réduction

Le fer a une activité chimique qui lui est bien particulière, puisqu'il peut se trouver sous deux états de valence : la valence 2 qui le rapproche du magnésium et la valence 3 qui rappelle l'aluminium. C'est ainsi que le fer ferreux existe, pour une concentration de l'ordre de 10^{-2} M, à l'état de cation Fe^{2+} jusqu'à pH = 7,7, pH à partir duquel apparait l'hydroxyde $Fe(OH)_2$. [fig. 48 — G. CHARLOT (1957)]. Par contre le domaine de solubilisation du fer ferrique en fonction de l'acidité du milieu est plus restreint, puisque $Fe(OH)_3$ précipite pour la même concentration dès que le pH atteint la valeur de 2,2.

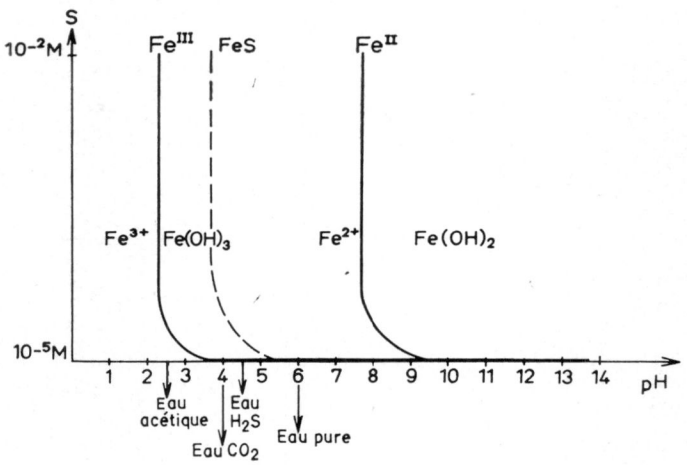


FIG. 48

Dans ces conditions, à pH = 4 par exemple, tout le fer ferreux se trouve à l'état de cation, alors que Fe^{III} ne demeure en solution, comme le montre la figure 49 [S. HÉNIN (1956)], que si sa concentration exprimée en Fe_2O_3 est inférieure à 16 γ/l. A un autre pH, 6 par exemple, les proportions sont encore modifiées : Fe^{II} n'existe à l'état ionique que si la concentration est plus faible que 10^{-3} M, tandis que le fer ferrique est quasiment insoluble (millième de γ de Fe_2O_3 en solution).

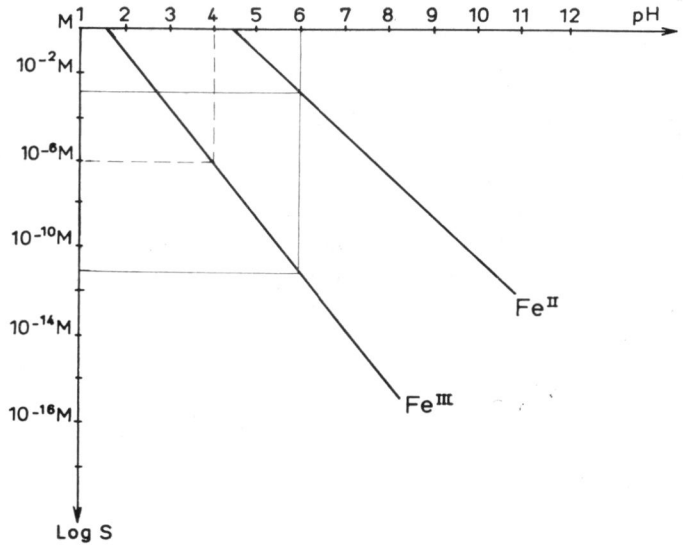


Fig. 49

La solubilité du fer dépend donc nettement de son état électronique Fe^{2+} ou Fe^{3+} ; or celui-ci est fonction de la nature oxydante ou réductrice du milieu, puisqu'il existe une relation d'équilibre entre les deux formes :

$$Fe^{3+} + e \underset{\text{A l'air-milieu oxydant}}{\overset{\text{milieu réducteur}}{\rightleftharpoons}} Fe^{2+}.$$

A titre d'exemple, le tableau 123 extrait de C. W. CORRENS (1952) montre que, pour un pH *identique* (6,0), la concentration des ions Fe^{2+} en γ/litre varie de 1 à 30 millions lorsqu'on passe d'une solution saturée en oxygène à une solution réductrice.

TABLEAU 123

Proportion d'Oxygène dans le milieu	100 %	10 %	1 %	0,1 %	10^{-28}
Concentration (γ/litre) en Fe^{II}-(pH = 6,0)	10^{-8}	$1{,}5.10^{-8}$	$2{,}5.10^{-8}$	4.10^{-8}	3.10^{-1}
Coefficients de comparaison	1	1,5	2,5	4,0	30.10^{6}

De ce fait, si l'on veut préciser convenablement le comportement dynamique du fer dans les processus géochimiques, il est indispensable de tenir compte *à la fois* du pH et du potentiel redox du milieu. Les essais réalisés au laboratoire constituent de ce point de vue un ensemble expérimental dont les caractéristiques sont très variées :

— altération de type acide (eau acétique — pH = 2,5) en milieu aérobie.

— altération de type moins acide en milieu *inerte* (eau carbonique — pH = 4,0) ou *réducteur* (eau sulfhydrique — pH = 4,5).

— enfin, altération de type neutre en milieu aérobie (eau pure — pH = 6,0).

***

De l'ensemble des résultats reproduits dans le tableau 124, on constate qu'en valeur *absolue*, le fer n'a subi aucun lessivage en milieu neutre oxydant. Par contre, il a été notablement éliminé en présence d'acides faibles, soit en atmosphère inerte, soit en atmosphère réductrice. Enfin, il a été considérablement déplacé à pH = 2,5 (3 fois plus que dans les deux essais précédents), alors qu'on se trouve pourtant en présence d'une ambiance oxydante.

TABLEAU 124

Roches mères		Basalte-Granulométrie fine			Granite-Granulométrie fine	
Agents d'altération (pH)		Acide Acétique (2,5)	CO_2 (4,0)	Eau pure (6,0)	CO_2 (4,0)	H_2S (4,5)
Fe_2O_3 total extrait en γ/litre	Valeurs absolues	5 750	204	0,4	105	76
	Coefficients de comparaison	14 400	5 100	1	1,4	1
$\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3}$	Valeurs brutes	0,20	1,74	4.10^{-4}	0,96	1,57
	Quantité moléculaire de Fe_2O_3 pour Al_2O_3	500	4 350	1	0,6	1

— Le comportement du fer **en conditions acétiques** s'explique très aisément. En effet, à pH = 2,5, cet élément est toujours à l'état de cation, qu'il soit sous forme de Fe^{II} ou de Fe^{III} (au moins dans ce dernier cas jusqu'à 10^{-3} M, ce qui est très suffisant ici). De ce fait, il est extrait immédiatement des minéraux et entraîné **en totalité** dans les eaux de drainage sous forme de sels acétiques.

L'altération d'un silicate ferromagnésien d'origine endogène, tel que l'OLIVINE par exemple, peut donc être représentée de la façon suivante :

$$[MgFe^{II}SiO_4] + 4CH_3COOH \longrightarrow$$

$$Si(OH)_4 + \boxed{Fe^{II}(CH_3COO)_2} + Mg(CH_3COO)_2 \qquad \text{(VI)}$$

soluble ↓ soluble ↓ soluble ↓

En même temps, comme nous sommes en milieu franchement *aérobie*, on a aussi :

$$2\,[MgFe^{II}SiO_4] + 10\,CH_3COOH + \frac{I}{2}\,O_2 \longrightarrow$$

$$2\,Si(OH)_4 + 2\,\boxed{Fe^{III}(CH_3COO)_3} + 2\,Mg(CH_3COO)_2 + H_2O \qquad \text{(VII)}$$

soluble soluble soluble

↓ ↓ ↓

De toute façon, le résultat est le *même* qu'il y ait [réaction (VII)] ou non [réaction (VI)] possibilité d'oxydation du fer ferreux des minéraux originels.

— **En présence d'acide carbonique**, le fer *ferreux* est extrait sous forme de bicarbonates et de carbonates, c'est-à-dire de sels qui, à ce pH, sont solubles, la concentration du milieu n'étant jamais bien élevée par suite du drainage continuel (en tout cas, elle est toujours inférieure à 10^{-1} M). Il est donc éliminé en totalité et la décomposition se présente ainsi :

$$[MgFe^{II}SiO_4] + 2CO_2 + 2H_2O \longrightarrow$$

$$Si(OH)_4 + \boxed{Fe^{II}CO_3} + MgCO_3 \qquad \text{(VIII)}$$

↓ ↓ ↓

Quant au comportement du fer *trivalent* originel, il est foncièrement différent on sait en effet que le carbonate ferrique s'hydrolyse immédiatement avec précipitation *in situ* d'hydroxyde de fer (réaction IX)

$$Fe_2^{III}(CO_3)_3 + 3H_2O \longrightarrow 2\,\boxed{Fe^{III}(OH)_3} + 3CO_2 \qquad \text{(IX)}$$

Au total, le gaz carbonique permet un certain maintien du fer ferrique (réaction IX), alors qu'il provoque, dans le même temps, un lessivage important du fer ferreux (réaction VIII).

— **En présence d'acide sulfhydrique**, le milieu est nettement *réducteur* de telle sorte que le fer trivalent existant initialement dans les minéraux a été réduit sur place suivant la réaction (X) (cf. à ce sujet p. 284)

$$2Fe^{3+} + H_2S \rightarrow 2Fe^{2+} + S + 2H^+ \qquad \text{(X)}$$

Le comportement général du fer s'est identifié alors avec celui du fer *ferreux* qui est ainsi extrait sous forme de sulfure $Fe^{II}S$. Or FeS est bien moins soluble que $Fe^{II}CO_3$, puisqu'il commence à précipiter vers 5,5 pour une concentration de 10^{-5} M (fig. 48). Dans les conditions de l'expérience, nous sommes donc à l'extrême limite du domaine de solubilité (cf. p. 286), de telle sorte que le sulfure engendré est partiellement entraîné dans les eaux d'altération et partiellement maintenu sous forme d'hydrotroïlite colloïdal : $Fe^{II}S$, nH_2O, suivant les modalités *instantanées* de

la décomposition (réaction XI). C'est ce qui permet de comprendre que l'élimination du fer en présence d'H_2S, c'est-à-dire d'une atmosphère typiquement réductrice, ait été légèrement inférieure à celle obtenue par l'intermédiaire de CO_2.

$$[MgFe^{II}SiO_4] + H_2S + 2H_2O \longrightarrow$$

$$\underset{\downarrow}{Si(OH)_4} + \boxed{\underset{\downarrow}{\overbrace{{}_{x}Fe^{II}S\ {}_{(1-x)}Fe^{II}S,\ nH_2O}^{Fe^{II}S}}} + \underset{\downarrow}{Mg(OH)_2}\ (^1) \qquad \text{(XI)}$$

— Enfin, **en présence d'eau pure** (pH = 6,0), le comportement du fer devient très simple puisqu'il est **totalement** immobilisé dans le Reliquat de l'altération. Naturellement, en ce qui concerne le fer ferrique initial, nous sommes, à ce pH, très nettement situés dans le domaine de la précipitation de $Fe(OH)_3$. Mais le fer ferreux subit le *même* sort parce qu'il est rapidement et complètement oxydé dans l'ambiance chaude et humide de la zone *atmosphérique*. On a donc pour l'olivine la décomposition suivante :

$$[MgFe^{II}SiO_4] + \frac{9}{2}H_2O + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow$$

$$\underset{\downarrow}{Si(OH)_4} + \boxed{Fe^{III}(OH)_3} + \underset{\downarrow}{Mg(OH)_2} \qquad \text{(XII)}$$

La précipitation hydrolytique de l'hydroxyde de fer au cours de l'altération atmosphérique nous rappelle ainsi celle obtenue avec l'aluminium dans les mêmes conditions [réaction (III) p. 354]. Mais, l'alumine n'avait été que *partiellement* accumulée alors que le maintien du fer est total. Il y a donc une différence dans le comportement géochimique de ces deux éléments, qui semble d'ailleurs résulter de leur nature cristallochimique : Al étant à peu près exclusivement sous forme *tétraédrique* au sein des minéraux primaires tandis que le fer est, dans sa majeure partie pour Fe^{III} et dans sa totalité pour Fe^{II}, sous forme *octaédrique*. On comprend ainsi qu'Al soit éliminé quelque peu avec la silice à l'état de complexes tetraédriques de type $[SiAlO_2(OH)_4]K$, alors que dans les mêmes conditions le fer, qui est extérieur aux anneaux silicatés, ne peut subir ce mode d'élimination. Il est donc précipité complètement et immédiatement dans la zone même de l'altération sous forme d'hydrate : c'est le phénomène de la **Ferruginisation** (*).

En conclusion, en présence d'eau pure, chaude et bien aérée, le comportement du fer s'explique aisément. Mais il reste à examiner maintenant ce qui se passe lorsqu'il y a diminution du drainage et de la température.

(1) MgS et Mg $[SH]_2$ sont rapidement hydrolysés en solution [A. CHRÉTIEN (1955)].

2. Influence du drainage et de la température sur la décomposition hydrolytique

— Le comportement du fer n'a subi tout d'abord *aucune modification* lorsque, pour une température d'altération identique à celle utilisée dans l'archétype expérimental, on a diminué l'intensité du drainage de 12,5.

L'oxydation du fer ferreux, la libération du fer ferrique et son individualisation sous forme d'hydrates se sont donc poursuivies de la même façon que dans l'expérience fondamentale. Le facteur « drainage », lorsqu'il a été supérieur à 400 cm^3/jour, ne semble pas avoir eu une quelconque influence à ce sujet (cf. p. 315).

— Par contre, lorsque la température est passée de 70 à 20°C, si le comportement du fer n'a pas été modifié du point de vue *dynamique*, son individualisation secondaire dans la zone d'altération s'est présentée un peu différemment. On a vu, en effet, que le fer extrait n'avait pour ainsi dire pas été lessivé durant l'expérience, mais qu'il ne s'était pas pour autant accumulé *in situ* sous forme d' « hydroxyde » : il s'est finalement intégré à l'état bi- ou trivalent avec le magnésium à l'intérieur d'une carcasse phyllosilicatée de néogenèse (cf. p. 326).

Ainsi, le ralentissement dans l' « extraction » qui, à basse température, affectait déjà les autres éléments (Si—Al par exemple) continue à se manifester à l'égard du fer. Mais en outre, l'oxydation par l'air, qui était immédiate dans le Témoin, a été ici bien moins violente. De ce fait, la teneur en Fe^{III} au sein du milieu hydrolytique est restée assez faible au cours de la décomposition et même insuffisante pour qu'il y ait précipitation *brutale* de $Fe(OH)_3$ (fig. 49). Par contre, étant donné le potentiel redox et le pH du milieu, on peut concevoir une *lente* précipitation d'hydroxydes ferroferriques verts [G. CHARLOT (1957)] et l'individualisation d'une sorte de couche octaédrique de type $[Fe^{II}\text{-}Mg\text{-}Fe^{III}]\ (OH)_n$, sur laquelle seraient venus se fixer des couches siliciques. C'est de cette façon que l'on peut imaginer finalement la genèse éluviale de la **saponite** ferromagnésienne.

Ainsi, le facteur température, en agissant simultanément sur la *vitesse d'extraction* du fer total et sur la *rapidité de l'oxydation* du fer bivalent dans la microzone d'altération, a eu une influence considérable non pas sur le comportement qualitatif de cet élément, mais sur son mode d'individualisation au sein des produits de la néoformation résiduelle. C'est donc un facteur dont il faut réellement tenir compte pour comprendre la géochimie du fer et en particulier le problème de la Ferruginisation.

Conclusions

— *Les caractéristiques acido-basiques* du milieu d'altération jouent un rôle essentiel sur la dynamique du fer *ferrique* lorsque l'atmosphère est convenablement aérée ou bien inerte du point de vue des phénomènes d'oxydoréduction (tabl. 125).

En effet dans de telles conditions, seul un milieu très acide permet l'extraction et l'élimination régulière de Fe^{III}. Les autres valeurs de pH utilisées n'ont pas permis la mobilisation du fer ; au contraire, il y a eu précipitation d'hydrates ferriques.

— *Les conditions oxydo-réductrices* interviennent par contre sur le comportement du fer *ferreux* par l'intermédiaire de l'équilibre redox : $Fe^{II} \rightleftarrows Fe^{III} + e$, et par la même sur celui du fer *total*. Le tableau 126 rassemble les diverses

TABLEAU 125

Caractéristiques acido-basiques	Ambiance chaude et humide		
	Eau pure (pH = 6,0)	Eau carbonique (pH = 4,0)	Eau acétique (pH = 2,5)
Comportement dynamique du Fe^{III}	Maintien	Maintien	Élimination
	⟹	⟹	↓

TABLEAU 126

Conditions physicochimiques	Ambiance chaude et humide			
	Milieu aéré		Milieu inerte	Milieu réducteur
	Eau pure (pH = 6,0)	Eau acétique (pH = 2,5)	Eau carbonique (pH = 4,0)	Eau sulfhydrique (pH = 4,5)
Réactions d'oxydo-réduction lors de la décomposition	$Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$	$Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$	—	$Fe^{II} \leftarrow Fe^{III}$
Dynamique globale du Fer	⟹ Fer total (Fe^{III})	↓ Fer total (Fe^{III})	⟹ Fe^{III} ↓ Fe^{II}	↓ Fer total (Fe^{II})
Tendance géochimique	Tendance **ferruginisante**	Tendance **deferrifiante**		

tendances expérimentales: on voit ainsi qu'un milieu inerte ou réducteur permet seul l'exportation plus ou moins complète de Fe^{II}. A l'opposé, en conditions aérées, tout le fer réduit est immédiatement oxydé de telle sorte qu'on est reporté au problème précédent (eau acétique et eau pure).

Nous avons donc finalement deux sortes de comportements qui sont particulièrement nets :

- entraînement du fer initial, soit sous forme III en milieu acide fort (eau acétique), soit sous forme II en milieu réducteur (eau sulfhydrique);
- ou accumulation du fer originel sous forme III en milieu « hydrolytique » oxydant ;
- et un comportement *intermédiaire* dans le cas d'une décomposition carbonique (atmosphère inerte) avec élimination partielle (fer bivalent) et accumulation partielle (fer trivalent).

— Enfin, *les caractéristiques thermiques*, sans modifier le bilan général du fer (par exemple, en milieu aqueux et aéré, l'accumulation est aussi totale), interviennent dans le mode d'individualisation des composés ferrifères de néogenèse. Ce n'est que dans une atmosphère *chaude* qu'il y a apparition des hydrates ferriques de couleur rouge (Ferruginisation) (tabl. 127).

TABLEAU 127

Caractéristiques thermiques	Atmosphère aérée-Eau pure	
	$\theta = 20°C$	$\theta > 20°C$
Vitesse de l'oxydation	oxydation lente $Fe^{II} \longrightarrow Fe^{III}$	oxy. immédiate $Fe^{II} \longrightarrow Fe^{III}$
Mode d'accumulation et nature des minéraux de néogenèse	Fe^{II} et Fe^{III} Saponite $Si_4O_{10}\,[MgFe^{II}\,Fe^{III}]_{3-x}\,(OH)_2 \cdot CE_x$	Fe^{III} Stilpnosidérite Fe_2O_3, nH_2O Ferruginisation

Ainsi, la disposition cristallochimique du fer dans les minéraux primaires (coordinence *octaédrique*) associée à l'existence de deux états définis du point de vue de l'oxydoréduction, conduit à un certain comportement géochimique de cet élément, qui est toujours net au cours des phénomènes d'altération. En définitive, le fer rappelle l'aluminium en milieu aéré, mais se rapproche nettement du magnésium en conditions réductrices (vide infra).

C II. — DYNAMIQUE DU MAGNÉSIUM.

Le magnésium est un élément intéressant à considérer sur le plan des phénomènes de la Géochimie exogène. En effet, il appartient tout d'abord, du point de vue

strictement *chimique* au groupe des ALCALINOTERREUX (Éléments II*a*), tout en possédant d'ailleurs un certain nombre de caractéristiques qui lui sont bien particulières [A. CHRÉTIEN (1955)]. Mais, en outre, du point de vue *cristallochimique*, il fait partie du groupe des CATIONS STRUCTURAUX à coordinence *octaédrique*, tels Fe^{II}, Ni, CO, Mn^{II}, Zn... c'est-à-dire des cations bivalents qui peuvent s'intégrer dans une carcasse phylliteuse **oxhydrylée**, soit en s'individualisant librement [Hydroxyde du type $M(OH)_2$], soit en s'associant à des couches de silice tétraédrique [Phyllosilicates trioctaédriques].

Le magnésium fait donc bien le pont entre les cations purement basiques (Na, K et Ca) et les cations à hydroxydes plus acides (Fe^{II}, Ca, Ni...).

Sur le plan chimique, on sait que le domaine d'existence des ions Mg^{2+} en solution s'étend sur une large gamme de pH puisque l'hydroxyde ne précipite qu'à pH = 11 [G. CHARLOT (1957)]. De ce fait, pour des milieux d'altération dont le pH est *inférieur* à la valeur d'insolubilisation (ce qui est le cas général dans le milieu naturel), le magnésium doit avoir un comportement dynamique qui, du point de vue *qualitatif*, sera analogue, *quelles que soient les conditions physicochimiques de la pédogenèse*. Il devra en l'occurence être éliminé, dans tous les cas, des minéraux et des roches soumis à la décomposition expérimentale. C'est effectivement ce que l'on a constaté au cours des essais (tabl. 128 et 129).

TABLEAU 128

Roche mère		Basalte-Granulométrie fine			Granite-Granulométrie fine	
Agents d'altération		Acide acétique	CO_2	Eau	CO_2	H_2S
MgO extrait (γ/litre)	Valeurs absolues	8 930	249	28	22	29
	Coefficients de comparaison	32	9	1	0,6	1
$\frac{SiO_2}{MgO}$	Valeurs brutes	11,4	19,5	159	9,7	5,1
	Quantité moléculaire de MgO pour 1 de SiO_2	14	8,2	1	0,5	1

Il s'agit donc, comme dans le cas de la silice, d'examiner maintenant le problème dans son aspect *quantitatif*.

1. Influence des conditions physicochimiques

Les résultats du tableau 128 montrent ainsi que la quantité de magnésium exporté au cours de l'altération a été, en valeur *absolue*, d'autant plus élevée que les solutions ont été plus **acides** : par rapport à l'essai à l'eau pure, elle est *grosso modo* 10 fois plus grande avec de l'eau carbonique, 16 fois avec de l'eau sulfhydrique et

même 30 fois en présence d'eau acétique. Mais ceci se retrouve aussi en valeur *relative*, si l'on rapporte l'élimination du magnésium à celle de SiO_2 par exemple.

Quant au mode de décomposition obtenu dans chacun des cas, il a déjà été schématisé à propos de l'olivine ferromagnésienne dans le paragraphe précédent [Acide acétique (réaction VI) — Acide carbonique (réaction VIII) — Acide sulfhydrique (réaction XI) — Eau pure (réaction XII)].

2. Influence du drainage et de la température

L'exportation du magnésium en valeur absolue a été légèrement augmentée lorsque le drainage a été réduit de 12,5, mais très nettement diminuée lorsqu'on a abaissé la température d'altération jusqu'à 20°C (tabl. 129).

TABLEAU 129

Basalte-Granulométrie fine

Essais		Témoin (T_2)	Drainage limité	Température limitée
MgO extrait (γ/litre)	Valeurs absolues	28	36,5	9
	Coefficients de comparaison	1	1,3	0,3
$\frac{SiO_2}{MgO}$	Valeurs brutes	159	95	46
	Quantité moléculaire de MgO pour 1 de SiO_2	1	1,7	3,5

En outre, dans ce dernier cas, relativement à la silice éliminée, le magnésium a été sensiblement favorisé par rapport à ce qu'on a obtenu dans le Témoin (T_2). Il convient de noter pourtant qu'une partie de la silice extraite s'est intégrée au cours de l'essai, avec le fer et le magnésium, sous forme de saponite ferromagnésienne dans le Reliquat de la décomposition. Ce n'est donc peut-être pas tellement l'évacuation du magnésium qui a été facilitée, mais bien la silice qui a été beaucoup moins éliminée à basse température.

Conclusions

Le magnésium a subi un **lessivage** notable dans *toutes* les expériences de cette étude, même dans l'essai où pourtant il s'est partiellement accumulé. On a donc là affaire à un comportement similaire à celui qui caractérise les bases classiques (Na, K, Ca) au cours de la décomposition. Du point de vue des phénomènes généraux de la Géochimie exogène, le magnésium semble ainsi devoir être considéré comme un cation BASIQUE (*) avant d'être catalogué comme cation structural.

II. — MODALITÉS DE LA NÉOGENÈSE EN ZONE D'ALTÉRATION

A — MINÉRAUX ALUMINEUX : INDIVIDUALISATION DES HYDRATES D'ALUMINE

Nous avons vu au cours du paragraphe précédent (cf. p. 351) que dans un certain nombre de cas expérimentaux, l'aluminium libéré s'était accumulé sur place (plus ou moins complètement) pour apparaître finalement sous forme d'hydroxydes dans le milieu d'altération. Or, c'est la première fois que de tels minéraux sont engendrés au laboratoire par altération **directe** d'aluminosilicates (Feldspaths) dans des conditions thermiques *voisines de celles du milieu exogène.*

L'étude des modalités de la précipitation expérimentale de l'aluminium et de son individualisation sous forme d'hydroxydes présente ainsi un réel intérêt pour tenter d'éclaircir le mécanisme de la genèse des minéraux bauxitiques.

***

L'examen du tableau synoptique, qui rassemble les données minéralogiques recueillies au cours des divers essais de l'étude expérimentale, conduit tout d'abord à un certain nombre de remarques générales.

TABLEAU 130

Conditions hydro-dynamiques	Agents d'altération	Nature de la roche-mère	Zone atmosphérique	Zone phréatique (manchon)	
			Nature de l'hydroxyde	pH des eaux du manchon	Nature de l'hydroxyde
Drainage intense	Eau carbonique (pH = 4,0)	Granite	Boehmite	5,0	Gibbsite
		Basalte	Boehmite	5,5	Gibbsite
	Eau pure (pH = 6,0)	Granite	Boehmite	7,0	—
		Basalte	Boehmite (pH de la croûte d'altération = 6,4)	7,5	Gibbsite
Drainage moins intense		Basalte	—	6,5	Gibbsite

a) Chaque fois que l'étude géochimique de l'altération indique une accumulation **réelle** d'alumine (cf. à ce sujet : tabl. 122 p. 360), celle-ci se traduit (lorsque l'essai dure naturellement un certain temps) par l'apparition d'hydrates *cristallisés*; l'édification se produit donc que l'accumulation soit totale ou partielle et que la roche expérimentée soit un Granite (roche siliceuse) ou un Basalte (roche basique).

b) Les néogenèses minéralogiques en zone d'altération sont représentées, dans

tous les essais où l'aluminium s'est intégré dans une charpente cristalline, par des **Hydroxydes** purs à l'exclusion de tout phyllosilicate alumineux. Il n'y a donc *jamais* eu, dans les conditions expérimentales, fixation de la silice libérée [$Si(OH)_4$] sur les ébauches de couches dioctaédriques qui se constituaient au cours de la décomposition.

c) Dans la plupart des essais, l'aluminium s'est individualisé sous deux formes cristallisées :

— d'une part, l'oxyhydroxyde AlO.OH ou **Boehmite** qui apparait exclusivement dans les écorces d'altération de la zone atmosphérique (1).

— d'autre part, l'orthohydroxyde $Al(OH)_3$ ou **Gibbsite** qu'on ne rencontre que dans la zone phréatique, en particulier sur les parois en verre du manchon et du siphon.

L'apparition de chaque type minéralogique a ainsi été limitée expérimentalement à une zone d'altération bien déterminée, ce qui tend à montrer que les conditions de la néogenèse sont sensiblement différentes. Il est donc indispensable d'analyser maintenant les modalités qui ont présidé à la cristallisation des deux hydroxydes d'aluminium considérés.

1. Obtention de la Boehmite

On peut faire ressortir à ce sujet les quelques éléments suivants :

1) la cristallisation de la Boehmite a toujours été obtenue *dans la zone atmosphérique de l'altération*, lorsque celle-ci était **abondamment drainée.**

2) Elle a été mise en évidence alors dans *tous* les essais à tendance allitique, que l'on soit en présence d'eau pure ou d'eau carbonique et que l'on parte initialement du Basalte ou du Granite.

3) Elle s'est individualisée réellement *in situ*, **au sein même** des aluminosilicates en voie d'altération (cf. données microscopiques p. 121) : l'aluminium ayant évolué sous forme d'oxyhydroxyde n'a donc subi *aucun déplacement* et semble s'être ainsi accumulé *brutalement* au sein des minéraux en cours de décomposition.

4) Elle ne représente cependant qu'une fraction de l'aluminium extrait lors de l'attaque (cf. tabl. 118), puisqu'une certaine quantité de cet élément a été lessivée sous forme de complexes cristallochimiques.

2. Obtention de la Gibbsite

Un certain nombre de points peuvent en même temps être relevés au sujet de l'apparition de la Gibbsite :

1) La cristallisation s'est développée, soit sur le verre du manchon et du siphon, soit au contact même des fragments de roches situés dans la partie inférieure, c'est-à-dire **uniquement** *dans la zone phréatique où la vitesse de circulation est nettement* **moins rapide.**

2) L'édification de la Gibbsite s'est réalisée dans un assez large domaine de pH (5,0 à 7,5), qui correspond néanmoins dans tous les cas au domaine de la précipitation chimique de l'alumine.

(1) Une petite quantité de Boehmite est aussi apparue au cours des essais carboniques (Basalte-Granite) dans la zone phréatique où la production de Gibbsite était très importante.

3) La formation du trihydrate d'aluminium s'est produite à partir des deux types de roches : Granite et Basalte dans le cas de l'altération « carbonique », mais n'a été obtenue que sur le Basalte pour la décomposition strictement « hydrolytique ».

4) Enfin, le dépôt de Gibbsite a été d'autant plus abondant dans l'archétype expérimental (essai sur Basalte) *que l'on se rapproche du fond de l'extracteur*, c'est-à-dire d'un niveau de plus en plus phréatique (cf. fig. 6 p. 112) où le contact des solutions d'altération est toujours plus long et la concentration du milieu en cations extraits nettement plus élevée.

Ces divers éléments nous conduisent alors à faire deux remarques :

a) La cristallisation directe de Gibbsite dans la zone phréatique s'est donc réalisée au sein de solutions relativement diluées qui, en plus de l'aluminium, contenaient les divers éléments initiaux de la roche et en particulier SiO_2. Il n'y a jamais eu pourtant, fixation de tétraèdres de silice sur les couches octaédriques en cours de formation. C'est là un point qui reste actuellement sans réponse et qui le restera sans doute tant que le mécanisme cristallochimique de l'édification de la kaolinite ne sera pas complètement élucidé. Tout ce qu'on peut dire, c'est que l'action d'un drainage *encore beaucoup trop intense* au sein des zones phréatiques, semble être à l'origine de l'élimination *totale* de la silice libérée et par là même, de la genèse d'une Gibbsite parfaitement *pure*.

b) On a constaté que le trihydrate de la zone phréatique provenait principalement de l'aluminium transporté à partir de la zone atmosphérique et dont une grande partie s'est **redéposée** sous forme d'hydroxyde, soit dans le manchon, soit dans le siphon (tabl. 118), c'est-à-dire *après une infiltration qui ne s'étendait pourtant que sur 15 centimètres au maximum*. Il semble alors logique de penser que, si la hauteur de la colonne rocheuse de percolation avait été au départ beaucoup plus grande, les solutions d'altération auraient pu finalement être privées *en totalité* de leur contenu en Al_2O_3.

Ainsi, bien que dans certaines conditions l'exportation de l'aluminium à partir des horizons supérieurs soit relativement importante, celle-ci paraît cependant ne pas devoir se poursuivre très loin pour peu que le drainage se développe sur une assez grande épaisseur. De ce fait, à l'échelle du milieu naturel, l'élimination de l'aluminium en zone latéritique pourrait, lorsqu'elle existe, n'être qu'un phénomène « verticalement » **localisé**. C'est ce qui permet de comprendre qu'à la surface du Globe, certains profils d'altération ont une teneur en Gibbsite d'autant plus élevée que le niveau est situé plus profondément [G. Millot et M. Bonifas (1955). ; M. J. Gordon et *al* (1958) ; M. Stas (1959)...]

Conclusions : le rôle du facteur hydrodynamique

Il résulte de cet ensemble de considérations, que c'est **la vitesse de l'infiltration des eaux d'altération au contact des roches** (Intensité du drainage) qui semble être l'élément fondamental en ce qui concerne les néogenèses pédologiques et en particulier les néogenèses allitiques.

— Nous avons vu tout d'abord que, pour des températures « identiques » (de l'ordre de 70°C), la **Boehmite** avait été obtenue expérimentalement dans les zones

abondamment drainées (Horizon atmosphérique des essais normaux), mais qu'elle ne s'était pas édifiée lorsque la vitesse de lessivage avait été sensiblement réduite (Horizon atmosphérique de l'essai à drainage limité) (tabl. 130). D'après les données hydrodynamiques du tableau 97, on constate donc que la Boehmite ne s'est individualisée au laboratoire que pour des intensités de drainage *au moins égales à* 200 *mm/jour* (Obtention régulière pour 1 000 mm/jour).

— Par contre, seule la **Gibbsite** est apparue au sein des zones phréatiques de l'archétype expérimental et de l'essai à drainage limité (tabl. 130) où la vitesse de circulation était en moyenne 10 *fois moins importante*. Si l'on se refère alors aux données des tableaux 6 et 97, on voit que la Gibbsite a finalement été obtenue pour des valeurs *inférieures à* 150 *mm/jour mais supérieures à* 20 *mm/jour*. Ce dernier chiffre qui représente la plus basse intensité de percolation réalisée expérimentalement est encore énorme par rapport aux données du milieu naturel. Il correspondrait en effet à un drainage annuel de l'ordre de 7 200 mm, c'est-à-dire à une valeur nettement plus élevée que celle correspondant au maxima « moyen » enregistré dans les zones tropicales latéritiques. Il aurait donc fallu provoquer au laboratoire des lessivages quotidiens encore beaucoup moins rapides pour pouvoir éventuellement se trouver dans le domaine de la néogenèse kaolinique (tabl. 131).

TABLEAU 131

Minéraux alumineux de Néogénèse	Vitesse de percolation	Sens de l'augmentation de l'intensité du drainage
Boehmite	très rapide (> 200 mm/jour)	↑
Gibbsite	moins rapide (20 < D < 150 mm/jour)	
(Kaolinite)	(beaucoup plus lente)	

En définitive, il semble bien, d'après cette étude expérimentale, que l'individualisation pédologique de tel ou tel minéral *alumineux* de néoformation dépende avant tout des caractéristiques **hydrodynamiques** du milieu d'altération. Des seuils hydriques parfaitement définis doivent ainsi exister pour limiter le développement de chaque type de néogenèse ; il serait intéressant de pouvoir les préciser au cours de recherches ultérieures.

B. — MINÉRAUX FERROMAGNÉSIENS

1. Individualisation des oxydes et hydroxydes de fer

Nous avons vu précédemment que dans certaines conditions expérimentales (cf. p. 365), il y avait **Ferruginisation** des roches en voie d'altération, c'est-à-dire accumulation du fer sur place à l'état ferrique et individualisation sous forme d'hydrates plus ou moins cristallisés. Il nous faut donc maintenant envisager le problème du point de vue strictement minéralogique.

Le tableau 132, qui résume les éléments de la néogenèse ferromagnésienne en zone d'altération durant les différents essais à l'eau de l'étude, permet à ce sujet de faire ressortir un certain nombre de points caractéristiques.

TABLEAU 132

Essais sur Basalte lessivage à l'eau pure Atmosphère aérée		Zone atmosphérique	Zone phréatique	
			Manchon	Zone de fluctuation Roches
0 > 20°C	Expérience fondamentale ..... Drainage très intense	Stilpnosidérite Fe_2O_3, nH_2O Hématite αFe_2O_3	Goethite FeO_2H	—
	Expérience à drainage limité	Stilpnosidérite Fe_2O_3, nH_2O	Goethite FeO_2H	—
0 = 20°C	Expérience à drainage très intense.....	Saponite ferromagnésienne	—	—

a) La ferruginisation *rapide* et *généralisée* n'apparaît que dans la zone atmosphérique, c'est-à-dire là où, lorsque la température est suffisamment élevée, l'oxydation par l'air est très violente. La décomposition des silicates primaires ferromagnésiens est *intense* à ce niveau [1] et le passage du fer bivalent originel à l'état ferrique très *rapide*. Dans ces conditions, la concentration en Fe^{III} au moment même de l'extraction est telle, au sein de la microzone humide d'altération, que les hydrates floculent *brutalement* : ce sont des gels colloïdaux et amorphes de type **Stilpnosidérite** Fe_2O_3, nH_2O. Or, on sait que de tels hydrates à structure désorganisée n'évoluent pas très facilement vers un état cristallisé. Dans les essais de cette étude, ils sont ainsi restés amorphes tout le long de l'altération, sauf dans le cas de l'expérience fondamentale sur Basalte où il y a eu apparition d'une petite quantité d'**Hématite** α Fe_2O_3. C'est là une transformation qui a déjà été obtenue dans les recherches synthétiques de laboratoire [R. FRICKE et P. ACKERMANN (1934)] ; il est néanmoins difficile à l'heure actuelle de préciser les divers facteurs susceptibles de provoquer une telle

[1] Nous avons vu au contraire, dans l'archétype expérimental, que les oxydes ferrifères primaires ne subissaient pas de décomposition ce qui entraînait une concentration relative de la Magnétite Fe_3O_4 et de l'Ilménite $FeTiO_3$ au sein de la croûte d'altération résiduelle (cf. Ire Partie, p. 121).

évolution. Dans le milieu naturel tropical, on sait que l'Hématite est toujours plus abondante dans les horizons de *surface* qu'au sein des horizons sous-jacents. C'est pourquoi E. C. MOHR (1944) avait pensé à une déshydratation pure et simple sous l'effet de l'insolation, qui est capable d'élever par exemple la température d'une cuirasse latéritique jusqu'à des valeurs de l'ordre de 80°C. Il y a là peut-être une possibilité ; il ne semble pas cependant qu'elle ait pu intervenir dans les essais puisque la zone atmosphérique, sans être noyée, est restée constamment humide par suite de l'arrivée incessante de nouvelles gouttes d'eau.

La ferruginisation résiduelle qui s'est développée dans la zone atmosphérique lorsque la température des expériences a été **supérieure à** 20°C se traduit donc essentiellement par la floculation *in situ* d'hydrates ferriques amorphes et mal définis.

b) Dans la zone phréatique, où le milieu presque continuellement noyé est beaucoup moins oxygéné, on ne constate pas une individualisation sur place d'hydroxydes de fer. Par contre, sur la paroi de verre du manchon, on a pu noter dans tous les cas la présence d'une petite quantité de **Goethite** FeO_2H bien cristallisée, associée au dépôt de Gibbsite.

C'est là un fait qui traduit donc une « certaine » *mobilité* du fer en milieu peu aéré et qui, d'ailleurs, se comprend aisément. En effet, le fer ferreux des roches originelles, n'étant pas ici brutalement oxydé, est susceptible à de tels pH (autour de 7,5) de passer quelque peu en solution (cf. fig. 48, p. 361). Une petite quantité est donc libérée dans ces conditions. Mais comme l'entraînement hydrique n'est pas immédiat dans cette zone (puisqu'il faut attendre la fin du remplissage du manchon), les ions Fe^{2+} *extraits* ont le temps d'être oxydés au fur et à mesure. Or, cette transformation électronique réduit considérablement le domaine d'existence du fer en solution (cf. fig. 49). De ce fait, ce dernier tend à se déposer *lentement* sur la paroi de verre et à s'organiser *directement* sous forme d'oxyhydroxyde ferrique cristallisé.

La Goethite s'est donc individualisée à partir de solutions relativement *diluées* dans une zone d'altération où l'oxydation du fer, lente et continue, se produit **après** l'extraction du cation ferreux. Or ce sont là des conditions physicochimiques similaires à celles qui, précédemment, conduisaient à la néogenèse de Gibbsite. La cristallochimie du fer ferrique et de l'aluminium sont ainsi très proches ce qui n'étonnera ni les physicochimistes [H. FORESTIER et G. CHAUDRON (1925)], ni les minéralogistes [S. CAILLÈRE et *al* (1960-1961-1962), K. NORRISH et R. M. TAYLOR (1961)], ni les pédologues [80 p. 100 des hydrates ferriques représentés dans les cuirasses bauxitiques sont à l'état de Goethite ; R. MAIGNIEN (1957)]. L'association « Gibbsite-Goéthite, » qui caractérise la zone de fluctuation phréatique des essais hydrolytiques, apparaît bien, en définitive, comme une véritable PARAGENÈSE minéralogique (*).

CONCLUSIONS

L'individualisation des hydroxydes ferriques en milieu aéré et au contact de l'eau peut donc se faire, d'après l'étude expérimentale, par l'intermédiaire des deux voies suivantes :

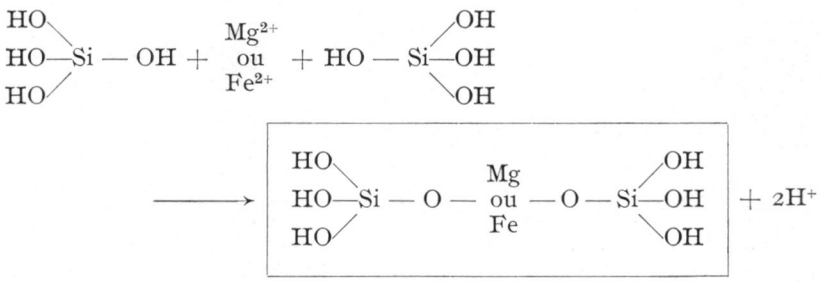
1°) Si l'oxydation est violente (conditions atmosphériques), celle-ci atteint les ions Fe^{II} **à l'intérieur** même des structures silicatées. Le fer, en totalité à l'état ferrique, ne peut subir de ce fait un quelconque mouvement *au contact de l'eau*. Il s'accu-

mule alors *brutalement « in situ »* sous forme de **gels colloïdaux** désorganisés (Stilpnosidérite — Fe_2O_3, nH_2O).

2°) Si, par contre, l'oxydation est moins intense (influence indirecte de la nappe de fluctuation), une petite quantité de Fe^{II} peut être libérée sous cet état lors de la dissociation hydrolytique et posséder ainsi une certaine mobilité. L'oxydation, qui est dans ce cas **postérieure** à l'extraction, supprime ultérieurement cette mobilité, en produisant des ions Fe^{3+} qui précipitent *lentement*, dans ce milieu dilué, sous forme de **Goethite** FeO_2H.

2. Formation éluviale des saponites ferromagnésiennes

Lorsque la température d'altération est passée de 70 à 20°C, la décomposition hydrolytique des minéraux primaires s'est considérablement ralentie (cf. p. 327). C'est ainsi que la silice et les cations basiques en particulier, ont vu leur exportation diminuer de *3 à 4 fois* par rapport à l'essai à température plus élevée. De ce fait, la concentration en éléments, qui résulte de l'équilibre dynamique « extraction-élimination » et le pH du milieu, qui découle de la présence de cations alcalins, sont tels au sein de la zone d'altération qu'il existe une possibilité réactionnelle entre la silice $Si(OH)_4$ et les cations structuraux tels Fe^{II} et Mg. On arrive ainsi aisément, d'après S. Caillère et S. Hénin (1961) et B. Siffert (1962) à la constitution de *chaînes monomères* du type :



qui, par polymérisation successive, donnent naissance ultérieurement à une carcasse phylliteuse 2/1. Au cours de l'essai à température limitée, nous avons ainsi obtenu la néogenèse d'une saponite ferromagnésienne dont la constitution moyenne est représentée par la formule suivante (cf. p. 325) :

$$Si_4O_{II}[Fe^{III}_{0,1}, Fe^{II}_{0,1}Mg_{1,5}]Ca_{0,25}.$$

***

Quel peut être alors le devenir de cette forme de néogenèse vis-à-vis des phénomènes pédologiques?

Elle représente un stade de l'altération qui, au moment de l'arrêt, semblait effectivement en équilibre avec les conditions de la décomposition. Mais cet équilibre

est-il stable et définitif? L'étude du bilan géochimique de l'altération à température limitée nous a montré que non. En effet, les caractéristiques dynamiques de l'évolution sont essentiellement du type latéritique (L > R), mais l'intensité de l'extraction est si faible qu'une partie des éléments libérés (SiO_2—FeO—MgO) peut constituer *in situ* un réseau phylliteux trioctaédrique de néogenèse. C'est là un cas pédologique bien connu dans le milieu naturel lorsque, par exemple, la ferrallitisation ne joue pas au niveau de l'horizon de départ (cf. p. 330). Mais, naturellement cette forme d'accumulation initiale *ne modifie en rien le rythme de l'élimination*, de telle sorte qu'au bout d'un certain temps, **toute** la silice et **tout** le magnésium originels seront, soit intégrés dans la carcasse de néoformation, soit éliminés dans les eaux de lessivage. *Si les conditions de l'altération ne sont pas modifiées*, l'évolution géochimique tendra à se poursuivre et ne pourra alors se faire qu'**aux dépens des néogenèses du premier stade ;** la smectite devra ainsi être progressivement dissociée. A partir de ce moment, l'altération prendra réellement un faciès « latéritique » (hydroxydes), qui de ce fait sera la conséquence d'une véritable DIAGENÈSE *climatique* (*).

Le stade phylliteux ferromagnésien peut donc être considéré dans ce cas comme une étape **transitoire** de l'évolution expérimentale.

CHAPITRE IX

ESSAI SUR LES PRINCIPES DIRECTEURS DE LA PÉDOGENÈSE

I. — LES BASES GÉOCHIMIQUES DE LA CLASSIFICATION

La synthèse générale de toutes les données *expérimentales*, relatives au comportement des éléments cardinaux de la lithosphère au cours des phénomènes d'altération, nous conduit à aborder tout d'abord le problème de la caractérisation géochimique des principales **tendances pédogénétiques** qui affectent les zones *humides* de la surface du Globe (1).

A. — LE CADRE GÉOCHIMIQUE : DISTRIBUTION GÉNÉRALE DES ÉLÉMENTS AU COURS DE L'ALTÉRATION SUPERFICIELLE

Les différentes conditions de l'altération expérimentale, qui s'étendaient du point de vue physicochimique du domaine neutre au domaine franchement acide, ont permis de distinguer deux grandes catégories d'éléments suivant leur comportement dynamique au cours de la décomposition.

— La première est constituée par la **silice** et les **cations basiques** (Na, K, Ca, Mg), qui ont été évacués à partir des roches originelles *quelles que soient les conditions générales* utilisées dans les expériences. Naturellement, ces éléments ont été *plus ou moins* exportés suivant les essais, mais ils ont **toujours** fait partie de la phase mobile de l'altération.

— La deuxième est formée avant tout par les **sesquioxydes** (Al-Fe) dont le comportement a été très variable suivant les conditions expérimentales, puisqu'il est allé de l'accumulation *totale* dans le milieu résiduel au déplacement *intégral* avec les eaux de lessivage. Les différentes modalités qui peuvent se présenter pour ces deux éléments, ont été étudiés en détail au cours des paragraphes précédents.

(1) Zones définies par un certain drainage potentiel qui en principe doit être assuré. [Ceci exclut naturellement les secteurs « hydromorphiques » (*) où l'évolution est dite alors *intrazonale* (*)]. *Grosso modo*, ces zones couvrent à la surface du Globe 58 p. 100 des terres émergées non englacées.

***

Sur le plan général, une telle classification correspond tout à fait à celle qui peut être prévue à partir des règles classiques de la Chimie analytique (1). A cet effet, on a reporté pour les différents éléments sur la figure 50, le domaine d'existence des ions en solution en fonction du pH du milieu (2) et en limitant le domaine basique à 9,

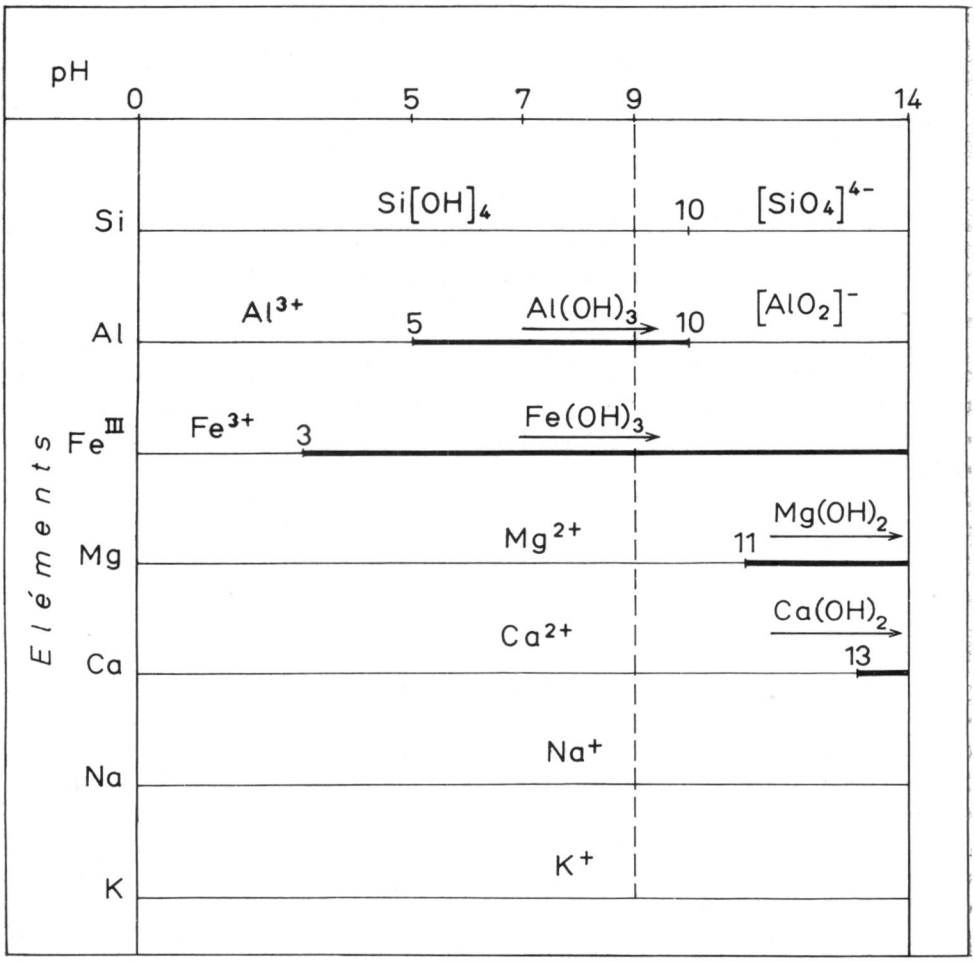


FIG. 50

(1) Les images proposées au cours de cette synthèse géochimique ne sont valables que dans les seuls cas où l'on a affaire essentiellement au sein du milieu d'altération à des *ions* qui sont en équilibre avec leurs hydroxydes précipités. Elles ne sont plus tout à fait exactes à partir du moment où nous sommes en présence de « complexes » et en particulier de complexes « colloïdaux » (Al — Fe) dans lesquels les micelles d'hydroxydes ne présentent généralement plus que le comportement de leur couche d'anions protecteurs.

(2) Pour des concentrations de l'ordre de 10^{-4} M qui paraissent les plus plausibles au sein du milieu naturel.

c'est-à-dire à un pH qui peut être considéré comme la valeur maxima rencontrée dans le milieu naturel [G. CHARLOT (1957)].

On constate alors que la première catégorie est constituée par les éléments qui existent **en solution** *dans toute la gamme de pH « considérée »*. Ils se trouvent ainsi, soit sous forme de CATIONS : c'est le cas de Na, K, Ca et Mg, soit sous forme d'HYDRATES solubles : c'est le cas de la silice $Si(OH)_4$ qui demeure en solution monomoléculaire jusqu'à des concentrations relativement élevées (de l'ordre de M/500) (cf. fig. 45 p. 245).

Par contre, la deuxième catégorie n'est formée que par les éléments (Al et Fe) qui peuvent exister sous **deux états** dans le domaine de pH compris entre 0 et 9 : soit à l'état de CATIONS M^{3+} solubles (milieu très acide), soit à l'état d'HYDROXYDES $M(OH)_3$ complètement *insolubles*.

Cette distinction si nette dans le cas des éléments majeurs se retrouve d'ailleurs pour les éléments *mineurs* comme nous avons pu le vérifier, au moins pour certains d'entre eux, au cours du chapitre V (cf. p. 266) :

Ainsi, les éléments du groupe du Zinc (Fe^{II}, Mn^{II}, Cu, Co, Ni) et du groupe des Alcalinoterreux (Sr-Ba) rentrent dans la première catégorie *en présence de CO_2*, alors que tous ceux qui constituent le groupe de l'Aluminium (Ti, Ga, Cr, Zr, V...) suivent les Sesquioxydes de la deuxième classe.

On peut donc dire que le comportement général des cations au cours des phénomènes d'altération parait découler entièrement de leurs caractéristiques physicochimiques.

***

Cet ensemble de considérations nous amène alors à modifier sensiblement le diagramme général de la distribution géochimique des éléments de V. M. GOLDSCHMIDT (1937) basé sur la valeur du **potentiel ionique** $\frac{z}{r}$ (rapport de la charge de l'ion au rayon ionique), qui mesure en quelque sorte l'*électronégativité* de chacun des éléments. En utilisant les données de V. M. GOLDSCHMIDT (tabl. 133), on arrive à établir le diagramme ci-après (fig. 51) et à constater qu'on peut distinguer à la surface du Globe trois sortes d'éléments sur le plan géochimique :

TABLEAU 133

Éléments	Potentiel ionique	Éléments	Potentiel ionique	Éléments	Potentiel ionique
K^+	0,75	Co^{2+}	2,4	Al^{3+}	5,3
Na^+	1,0	Ni^{2+}	2,6	Be^{2+}	5,4
Ba^{2+}	1,4	Mg^{2+}	2,6	Ti^{4+}	6,3
Sr^{2+}	1,6				
Ca^{2+}	1,9	Fe^{3+}	4,5	Si^{4+}	10,0
Mn^{2+}	2,2	Zr^{4+}	4,6	P^{5+}	15,0
Fe^{2+}	2,4	V^{5+}	4,6	B^{3+}	15,0
Cu^{2+}	2,4	Cr^{3+}	4,7	N^{3+}	25,0
		Ga^{3+}	4,8		

— Les premiers, qui ont un potentiel ionique inférieur à 3,0, existent toujours en solution dans la gamme des pH naturels à l'état de CATIONS. Lors d'une altération en milieu *humide*, ils sont donc extraits et évacués aisément, *quelles que soient les conditions du milieu*. Ils forment la classe des **cations basiques** = Na, K, Ca, Mg.

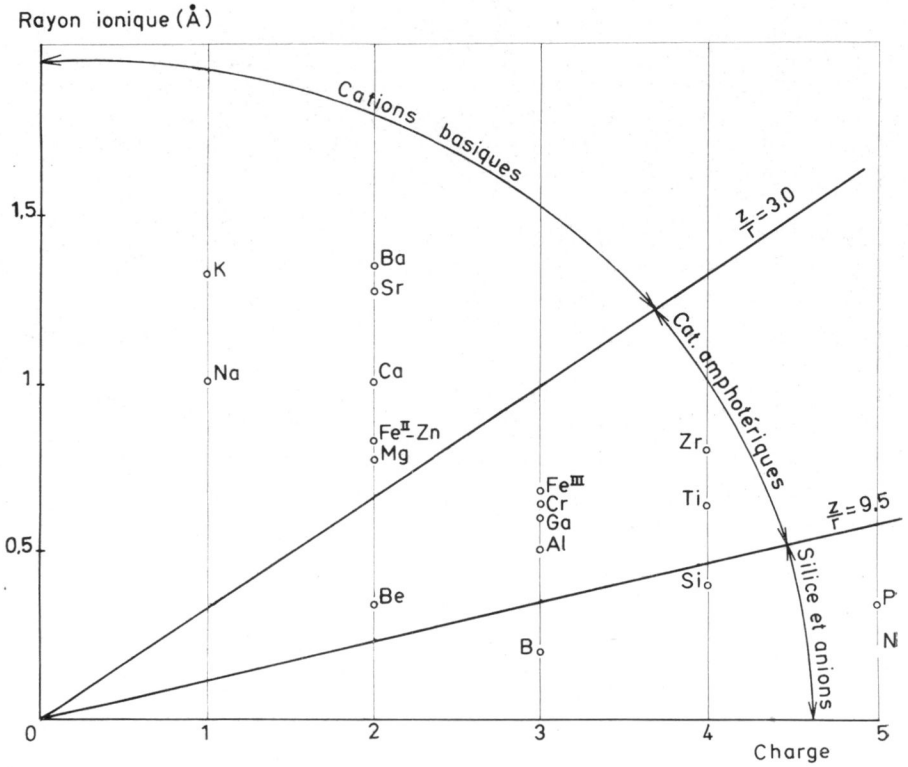


FIG. 51

— Les seconds, qui ont un potentiel ionique compris entre 3,0 et 9,5, n'existent à l'état de cations que pour de bas pH (milieu acide) ; dans le reste de la gamme, ils sont précipités sous forme d'hydroxydes insolubles. Leur comportement au cours des phénomènes de décomposition pourra donc être qualitativement différent suivant les conditions physicochimiques. Ce sont les **cations amphotériques** de Goldschmidt : Al, Fe^{III}, Ti, Cr, Zr, Be...

— Enfin, les troisièmes, qui ont un potentiel ionique supérieur à 9,5 n'existent pas, tant ils sont acides, à l'état de cations dans la gamme naturelle de pH. Ils se trouvent alors à l'état d'ANIONS ou d'HYDRATES SOLUBLES dont le plus important est la **silice**. Tous ces éléments sont extraits et éliminés au cours de la Pédogenèse normale, *quelles que soient les caractéristiques physicochimiques* du milieu d'altération. Mais naturellement, leur comportement « quantitatif » pourra être assez variable suivant la nature des agents de décomposition mis en œuvre.

***

La distribution géochimique des divers éléments au cours de phénomènes d'altération est donc finalement très simple. Aussi va-t-elle nous servir de base pour la définition des différents types pédogénétiques.

B. — LES CRITÈRES FONDAMENTAUX DE LA CLASSIFICATION PÉDOGÉNÉTIQUE : DYNAMIQUE COMPARÉE DE LA SILICE ET DE L'ALUMINIUM

Il faut préciser tout d'abord que ce n'est pas *l'agressivité* (exprimée par exemple par la quantité d'éléments exportés en valeur absolue) résultant de la mise en œuvre de tel ou tel agent d'altération (eau pure, eau carbonique, eau acétique...) ou de tel ou tel facteur (température, drainage) et même de la présence de tel ou tel type de roche qui constitue le point essentiel des phénomènes de décomposition. C'est là au contraire, un élément qui n'intervient pas du point de vue strictement pédogénétique et qui peut donc être considéré comme secondaire.

Par contre, la *distribution géochimique* des divers constituants au cours de la décomposition constitue l'élément fondamental de la Pédogenèse puisqu'elle peut induire **directement** le processus d'altération éventuellement engendré.

Il en résulte que le type pédogénétique représenté en un lieu donné dépend avant tout du comportement géochimique *simultané* des différents cations pendant la décomposition et en particulier de la dynamique de la **silice** et de l'**aluminium** qui sont les éléments primordiaux de l'écorce terrestre. Or on sait maintenant, d'après les données du paragraphe précédent, que différents cas peuvent se présenter à la surface du Globe : la silice étant *toujours* exportée (en plus ou moins grande quantité), alors que l'alumine peut s'accumuler ou être plus ou moins lessivée suivant les conditions de l'altération :

Ier CAS : **L'élimination de la silice se fait relativement moins vite que celle de l'alumine et même que celle des bases.**

C'est ce qui s'est produit dans l'altération de type *acide* (pH = 2,5) réalisée au laboratoire en présence d'eau acétique (tabl. 134). On a vu en effet, lors de cet essai, que *la silice et l'alumine « libérées » au cours de la décomposition ont été simultanément* **exportées** *du milieu en voie d'altération.*

L'attaque acide développée en conditions thermiques et hydrodynamiques intenses se présente ainsi comme une SOLUBILISATION pure et simple des minéraux. Mais comme cette mise en solution est **déséquilibrée** (cf. p. 306) (ce n'est pas en effet une dissolution), elle doit aboutir progressivement à l'individualisation d'un reliquat *de plus en plus riche en silice* qui apparaît dans ces conditions comme un état transitoire de la décomposition.

L'action de l'acide acétique se traduit donc par la mise en œuvre d'un processus d'altération de type bien particulier qui rappelle incontestablement la **Podzolisation** boréale (*).

Ce résultat général est confirmé par l'analyse des valeurs obtenues par C. W. CORRENS et W. VON ENGELHARDT (1938) dans la décomposition de l'orthose en présence d'acide sulfurique N/1 000 (pH = 3). En effet, alors que dans cet essai les conditions hydrodynamiques sont beaucoup moins intenses (200 cm³/jour) et la température nettement moins élevée (22°C), on constate que le rapport SiO_2/Al_2O_3 dans le *Reliquat* de l'altération augmente régulièrement à partir de 6, lorsque le pH diminue (fig. 52).

Cela veut alors dire que la **nature** *du processus engendré en milieu acide n'est pas modifiée par les caractéristiques hydriques et thermiques de l'altération mais qu'elle dépend exclusivement des conditions* **physicochimiques**. Les facteurs « climatiques » influent donc simplement ici, suivant leur intensité respective, sur la *vitesse* du processus envisagé.

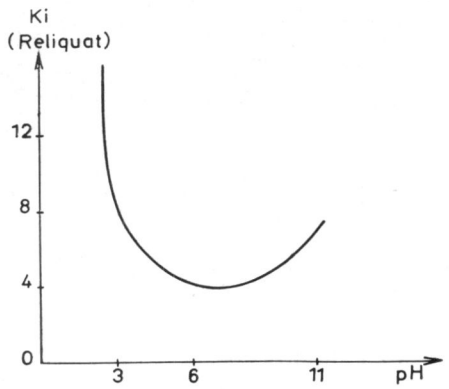


FIG. 52

Enfin, en ce qui concerne l'influence des paramètres pétrographiques, nous avons vu précédemment (cf. p. 350) que la désilicification des roches basiques était d'autant plus favorisée que les conditions d'altération étaient plus acides ; ce qui signifie que, pour des caractéristiques identiques de décomposition, un processus de type podzolique se développera **d'autant plus aisément** que la roche est moins basique, c'est-à-dire **plus riche en silice.**

On comprend ainsi pourquoi dans la zone boréale, la podzolisation est si nette sur les matériaux granitiques alors qu'elle est si difficile à mettre en évidence à partir des roches basiques.

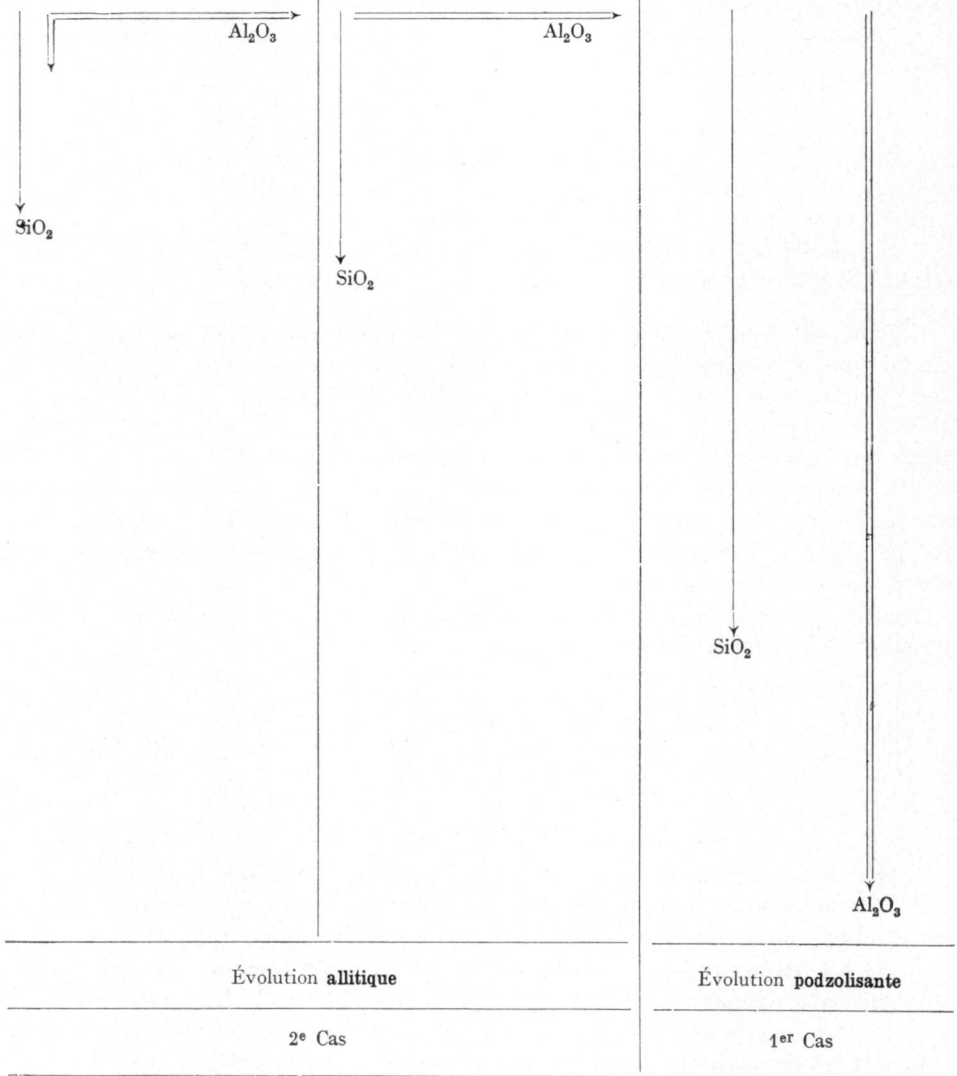
IIe CAS : **L'élimination de la silice est plus ou moins rapide mais toujours plus rapide que celle de l'alumine.**

C'est ce qui s'est produit au cours de cette étude expérimentale pour *tous* les autres essais (eau pure, eau sulfhydrique, eau carbonique) et qui a conduit à des phénomènes pédogénétiques dont la nature géochimique est absolument **opposée** à celle qui caractérisait la décomposition podzolisante (tabl. 134).

Dans ce cas, en effet, l'aluminium libéré n'étant pas du tout éliminé (essai-CO_2) ou alors étant « localement » exporté (eau pure), c'est la *dynamique de la silice* qui

TABLEAU 134

Conditions expérimentales (hydrodynamiques et thermiques) très intenses



commande la nature des processus engendrés. Deux éventualités peuvent alors se présenter :

a) LA SILICE EXTRAITE LORS DE LA DÉCOMPOSITION N'EST PAS COMPLÈTEMENT ÉLIMINÉE DU MILIEU D'ALTÉRATION.

Une partie s'accumule donc sur place et tend à s'intégrer en même temps que l'aluminium à l'intérieur de nouveaux réseaux cristallins. Il y a ainsi genése de PHYLLOSILICATES (*) alumineux, ce qui évoque la **Siallitisation** tempérée (*). Nous avons vu en outre que dans ce cas (cf. p. 183) le paramètre moléculaire $L = \frac{SiO_2}{Bases}$ au sein des eaux de lessivage était inférieur au même rapport dans la roche originelle (R), ce qui veut dire que l'élimination de la silice est en même temps moins élevée relativement à l'exportation des bases (*).

Le processus pédogénétique invoqué peut donc se résumer géochimiquement par l'inégalité suivante en ce qui concerne l'exportation relative des divers éléments :

$$Al_2O_3 < SiO_2 < Bases$$

b) LA SILICE EXTRAITE LORS DE LA DÉCOMPOSITION EST INTÉGRALEMENT ÉLIMINÉE DU MILIEU D'ALTÉRATION.

Dans ces conditions, il n'y a alors que l'alumine qui s'accumule (même si l'accumulation est partielle comme cela a été le cas en présence d'eau pure), de telle sorte que les minéraux de néoformation caractérisant le niveau résiduel sont exclusivement de type HYDROXYDES. On a donc affaire à un processus pédogénétique qui rappelle incontestablement l'**Allitisation** tropicale (*).

L'expérimentation a montré en outre que, lorsque ce processus se réalisait artificiellement, le paramètre L des eaux de lessivage était *toujours* supérieur à R (cf. p. 184). Dans ces conditions, l'élimination de la silice est donc nettement plus élevée que celle des bases.

Ainsi, l'allitisation se traduit finalement, du point de vue géochimique, par une inégalité dans l'exportation relative qui est du type :

$$Al_2O_3 < Bases < SiO_2$$

***

Si l'on examine maintenant les différents essais au cours desquels la décomposition expérimentale a reproduit l'allitisation tropicale (cf. tabl. 122, p. 360), on est conduit à faire en outre les quelques remarques suivantes :

1°) La **nature** du processus engendré ne semble pas modifiée, lorsque les conditions physicochimiques varient entre pH = 4 et pH = 7. L'évolution allitique certes se réalise plus aisément en présence d'eau carbonique où l'accumulation d'alumine est totale, mais elle se fait encore nettement en présence d'eau pure.

2°) *Les facteurs « climatiques » en général et le facteur* **hydrodynamique** *en particulier* semblent par contre intervenir beaucoup plus spécifiquement dans l'évolution des phénomènes (cf. p. 373). Nous avons vu, en effet, que pour une extraction de silice et d'alumine donnée, c'est l'intensité de l'entraînement hydrique qui permettait indirectement l'obtention de tel ou tel processus :

— Lorsque le drainage est abondant, la silice extraite est rapidement et totalement éliminée du milieu d'altération où s'individualise l'alumine. C'est ce qui explique la présence exclusive d'hydroxyde *pur*. Ce cas a été réalisé dans toutes les expériences (1), même dans l'essai où le lessivage bien que moins intense était cependant de l'ordre de 400 cm³/jour.

— Par contre, si le drainage est plus lent, la silice extraite part moins rapidement et peut ainsi subir, dans le milieu d'altération, une certaine concentration *au contact* de l'alumine. Lorsque cette concentration est supérieure aux valeurs-limites nécessaires à la constitution de phyllosilicates, on peut espérer alors obtenir des argiles cristallisées (Kaolinite, Illite...).

Il semble donc qu'il y ait, pour une extraction de silice et d'alumine donnée à partir d'une roche bien définie (extraction qui dépend beaucoup comme on l'a vu du facteur température), une intensité de drainage **limite**, correspondant à une élimination *minima* de la silice libérée, pour engendrer une évolution de type allitique. Si cette limite n'est pas atteinte, on se trouve alors dans le domaine de la siallitisation.

3°) Enfin, nous avons vu que pour des conditions physicochimiques et thermohydriques analogues, la libération et l'exportation de la silice était d'autant plus facile que la roche utilisée était *moins riche en silice*, c'est-à-dire plus basique. *C'est ce qui explique que l'allitisation et même la siallitisation se développent beaucoup plus aisément dans le milieu naturel sur les roches basiques* telles que le gabbro, la dolérite, le basalte... *que sur les roches granitiques.*

Conséquences pédogénétiques

L'étude expérimentale des phénomènes d'altération en conditions **humides** nous conduit finalement à opposer, d'une façon catégorique, les processus de PODZOLISATION et d'ALLITISATION que l'on se place du point de vue des facteurs de la décomposition (actifs ou passifs), de la dynamique géochimique ou même de l'évolution minéralogique.

a) *Facteurs d'altération.*

Si l'on considère les facteurs « actifs » tout d'abord, on remarque que ce sont les conditions **physicochimiques** (milieu acide) qui paraissent provoquer l'altération podzolique, alors que les facteurs thermohydriques (climatiques) n'interviennent que sur la *vitesse* de développement.

A l'opposé, ce sont les conditions **hydrodynamiques** et **thermiques** qui, en présence d'eau pure ou d'eau carbonique, commandent l'évolution allitique.

Ceci veut donc dire que la Podzolisation peut exister lorsque les conditions de lessivage acide sont réalisées, *quelles que soient les caractéristiques climatiques*, alors que l'allitisation exige la présence de certaines conditions de température et de drainage pour pouvoir se développer directement.

La Podzolisation ne semble pas ainsi être un phénomène strictement **zonal** (*) (2), tandis que l'Allitisation l'est incontestablement. C'est pourquoi la

(1) Naturellement, sauf dans l'essai acétique.
(2) Elle ne l'est qu'*indirectement* en zone boréale.

Podzolisation boréale peut exister à la surface du Globe dans les milieux tempérés humides et même dans certaines stations tropicales, alors qu'on ne trouve jamais d'évolution latéritique dans les régions septentrionales.

***

Si l'on aborde maintenant la question des facteurs « passifs », on constate encore que les roches-mères suivant leur *composition chimique* interviennent d'une façon opposée dans les deux types de processus. Les roches basiques (type Basalte) favorisent en effet l'Allitisation, tandis qu'elles freinent et même empêchent le développement caractéristique d'un profil podzolique (1). Inversement les roches acides (type Granite) facilitent l'évolution podzolisante alors qu'elles retardent l'altération latéritique.

C'est ce qui permet de comprendre qu'à la surface du Globe, la podzolisation reste un phénomène relativement **localisé** à l'intérieur ***même*** de la zone boréale, uniforme pourtant du point de vue physicochimique et climatique, alors que l'allitisation peut dans certaines régions tropicales être un processus véritablement **généralisé.**

b) *Dynamique géochimique* (Tableau 135).

La dynamique de la silice étant analogue dans le cas de la Podzolisation et de l'Allitisation (évacuation complète), c'est donc le comportement de l'**aluminium** qui permet de distinguer nettement les deux processus : l'aluminium, extrait lors

TABLEAU 135

Comportement de l'aluminium	Élimination totale	Accumulation	
Type d'altération	**Podzolisation**	**Allitisation**	**(Siallitisation)**
Comportement de SiO_2	Élimination totale		Élimination partielle
Rapport d'évacuation	$Al_2O_3 > SiO_2$	$SiO_2 > Al_2O_3$	

de la décomposition des minéraux primaires, est en effet exporté *en totalité* de l'horizon d'altération dans une évolution de type podzolique, alors qu'il s'accumule *in situ*, au moins dans sa majeure partie, lorsqu'il s'agit d'une évolution allitique.

Notons à ce propos qu'*inversement*, c'est la dynamique de la **silice** qui permet de distinguer les processus d'Allitisation et de Siallitisation : on sait que SiO_2

(1) Au moins dans les conditions climatiques de la zone boréale [A. A. RODDE, N. I. GORBUNOV, I. N. ANTIPOV-KARATAEV, *Communication personnelle* (1961)].

peut être *plus ou moins* évacué, suivant les conditions hydrodynamiques qui caractérisent le profil, alors que le comportement de l'alumine est tout à fait similaire (accumulation).

c) *Évolution minéralogique.*

Certes l'accumulation de certains éléments au sein de l'horizon superficiel d'altération est dans les deux cas du type RELATIF (*) [J. d'HOORE (1954)], puisqu'elle résulte du départ des autres constituants chimiques. Il n'en est pas moins vrai que les horizons éluviaux diffèrent profondément du point de vue minéralogique.

— En effet, le niveau siliceux d'accumulation représente nécessairement un stade **transitoire** au cours de l'évolution podzolique, la silice « résiduelle » continuant à être exportée au même titre que l'était la silice originelle. L'horizon siliceux est donc *génétiquement instable* par rapport aux conditions même de l'altération et ne traduit pas l'existence d'un état d'équilibre qui devrait correspondre au stade final de l'évolution. Le processus continue donc jusqu'à la solubilisation *totale* des minéraux primaires.

— Par contre, le niveau éluvial d'hydroxydes d'aluminium cristallisé se trouve en équilibre vrai, ces minéraux (de néoformation) étant parfaitement *stables* par rapport aux conditions de l'altération allitique. De ce fait, l'horizon gibbsitique correspond alors nettement, lorsque toute la silice et l'ensemble des cations basiques ont été lessivés, au stade *final* de l'évolution pédologique [**climax** (*)].

Il y a donc bien encore opposition entre les phénomènes d'Allitisation et de Podzolisation.

***

En conclusion, cette rapide vue d'ensemble a permis de faire ressortir un certain nombre de points caractéristiques relatifs au développement de la pédogenèse en conditions humides. Il reste toutefois à envisager les répercussions provoquées par le comportement du fer dans la caractérisation des processus fondamentaux.

C. — LE CAS DU FER — SES RÉPERCUSSIONS SUR LA DÉFINITION DES ARCHÉTYPES PÉDOLOGIQUES

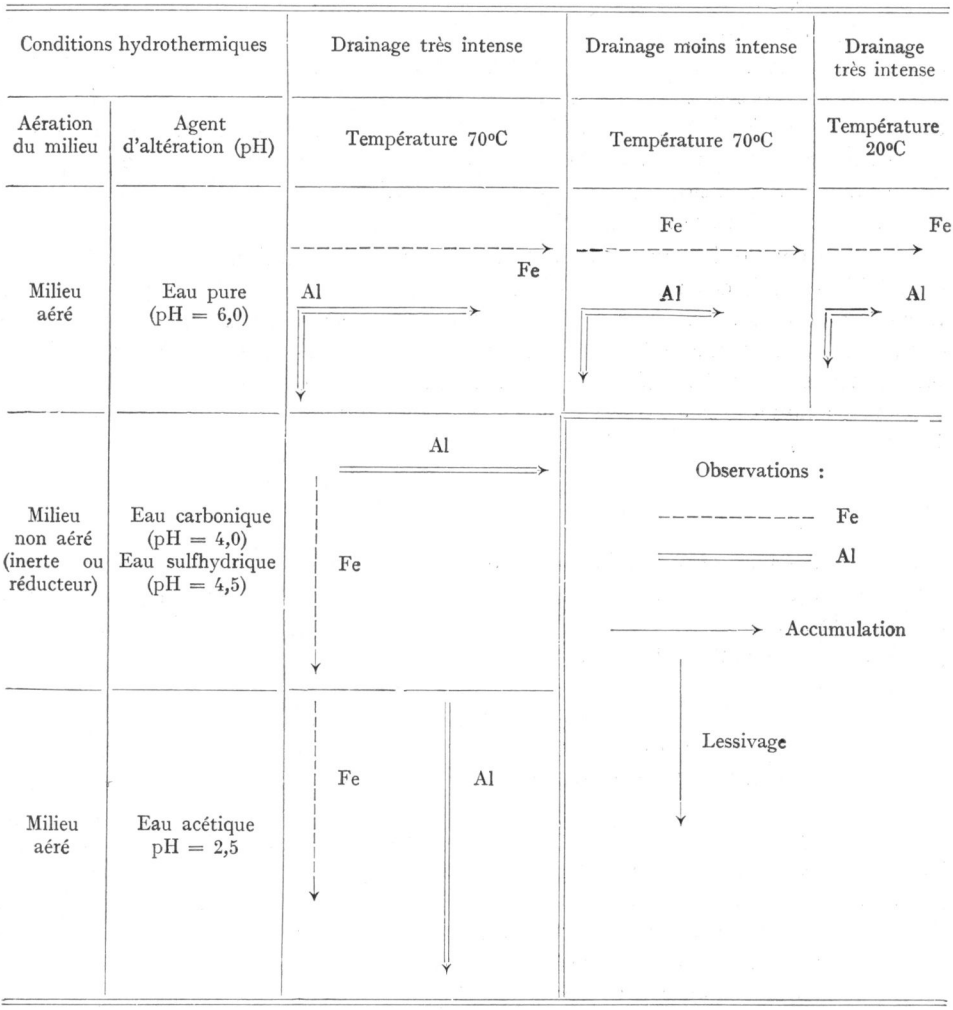
Le fer est souvent considéré en pédologie comme un élément essentiel ; cela tient avant tout au fait que l'individualisation des hydrates ferriques constitue un phénomène assez fréquent et particulièrement remarquable à la surface du Globe. Mais cela tient aussi à son analogie chimique avec l'aluminium auquel on tend à le raccrocher systématiquement (sesquioxydes).

Or, nous disposons maintenant, grâce à l'étude expérimentale, d'une série de données concernant la dynamique de ces deux éléments au cours d'un certain nombre de « cas » expérimentaux (chapitre VIII) ; nous pouvons donc tenter d'apporter quelques faits précis sur le problème du fer en pédologie.

1. Dynamique comparée du fer et de l'aluminium

L'ensemble des données expérimentales concernant la dynamique du fer et de l'aluminium a été reproduit sous la forme d'un diagramme synoptique (tabl. 136).

TABLEAU 136



On constate ainsi que, d'une part le fer et l'aluminium n'ont pas une dynamique géochimique **constamment et obligatoirement parallèle** et que d'autre part la différence de comportement, lorsqu'elle existe, peut être soit d'ordre qualitatif, soit d'ordre quantitatif.

a) *En présence d'acides faibles, inertes ou réducteurs sur le plan de l'oxydo-réduction* (eaux carboniques et sulfhydriques), le fer et l'aluminium ont un comportement géochimique **diamétralement opposé** :

L'aluminium, insensible aux conditions d'oxydo-réduction du milieu, s'accumule en totalité, ce qui est une conséquence de l'hydrolyse rapide et immédiate des carbonates et sulfures.

Par contre, le fer ferreux, soit initial, soit en provenance de la réduction aisée du fer trivalent (cas de l'essai-H_2S), est lessivé en grande quantité par suite de la solubilité, plus ou moins importante d'ailleurs, des sels correspondants.

b) *Inversement, dans d'autres conditions*, les deux éléments ont un comportement **analogue** ; toutefois ce dernier peut se traduire différemment sur le plan quantitatif ;

— Ainsi, en milieu acide fort (pH = 2,5), l'aluminium et le fer sont *éliminés* simultanément, même en milieu aéré. Mais, Al est beaucoup plus exporté que Fe (2,8 fois en poids), ce qui paraît correspondre au fait que l'acide acétique est un acide légèrement plus fort que l'ion Al^{3+} alors qu'il est nettement plus faible que l'ion Fe^{3+} (tabl. 137).

TABLEAU 137

Nature de l'acide	Ion Fe^{3+}	Acide acétique	Ion Al^{3+}	Acide carbonique	Acide sulfhydrique	Ion Fe^{2+}
K_1	2,2	4,8	4,9	6,4	7,0	8,3

— Par contre, en milieu neutre et aéré (pH = 6,0), l'aluminium et le fer ont tendance à s'*accumuler* dans le Reliquat de l'altération. Mais, si le maintien du fer est total, quelles que soient les conditions thermohydriques, l'accumulation de l'aluminium augmente sensiblement lorsque l'intensité du drainage est abaissée. La différence quantitative de comportement n'est pas due ici, comme nous l'avons vu, à des considérations strictement physicochimiques mais plutôt à des questions cristallochimiques (cf. p. 365) : la quasi-totalité de l'aluminium initial est sous forme tétraédrique et de ce fait liée à la silice ; elle a donc tendance à suivre, à l'état plus ou moins dissimulé, SiO_2 au cours de l'altération « hydrolytique ». Par contre, Fe^{III} qui se trouve le plus souvent en position octaédrique, présente une dynamique réellement en rapport avec les conditions physicochimiques du milieu.

En définitive, le comportement simultané du fer et de l'alumine dépend d'un certain nombre de conditions relatives, soit au pH du milieu, soit au potentiel redox, soit enfin à l'état cristallochimique de ces deux éléments, avec naturellement des interactions plus ou moins poussées vis-à-vis des autres facteurs (oxydation — température pour le fer, dislocation réticulaire — température pour l'aluminium...).

***

Si l'on se borne alors *au seul aspect physicochimique*, on peut néanmoins brosser une sorte de tableau général :

1° — EN MILIEU AÉRÉ, le fer est à l'état trivalent ou le devient au cours de l'altération. Si l'on examine le domaine d'existence des 2 cations Fe^{3+} et Al^{3+} en

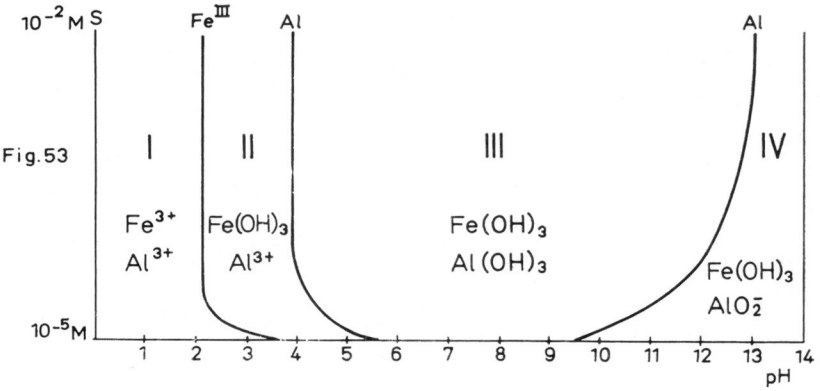


Fig.53

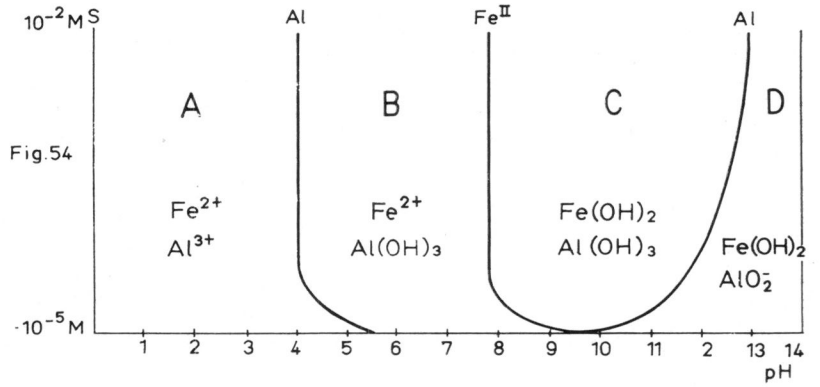


Fig.54

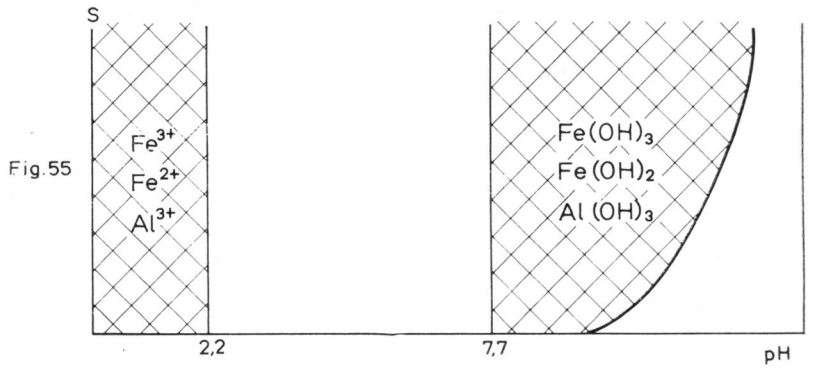


Fig.55

FIG. 53, 54 et 55

fonction du pH [G. CHARLOT (1957) fig. 53], il est possible de délimiter 4 zones, dont trois sont en général représentées dans le milieu naturel :

— ZONE I : Fer et aluminium sont à l'état de cations, donc suceptibles d'être *simultanément* entraînés (cas de l'essai acétique).

— ZONE II : Fe est précipité sous forme d'hydrates, alors qu'Al est encore mobile.

— ZONE III : Fer et aluminium sont *simultanément* insolubilisés à l'état d'hydroxydes (cas de l'essai hydrolytique).

2° — EN MILIEU RÉDUCTEUR, le fer trivalent est réduit au cours de la décomposition de telle sorte que dans ce cas nous n'avons affaire qu'à du fer ferreux. Il y a encore quatre zones qui peuvent être délimitées dans la gamme de pH, dont trois essentielles (fig. 54) :

— ZONE A : les deux éléments sont à l'état de cations et *simultanément* déplacés.

— ZONE B : Al est précipité sous forme d'hydroxyde alors que Fe^{2+} est encore soluble (cas de l'essai sulfhydrique et même de l'essai carbonique)

— ZONE C (elle n'existe que pour des concentrations supérieures à 10^{-4}M) : l'aluminium et le fer sont *en même temps* immobilisés sous forme d'hydroxydes.

Si l'on superpose alors les deux diagrammes (fig. 55), on constate que les deux éléments ont un comportement **identique**, *quelles que soient les conditions d'oxydoréduction du milieu*, si le pH est inférieur à 2,2 (lessivage simultané) ou supérieur à 7,7 (accumulation parallèle). Dans tous les autres cas [2,2 < pH < 7,7], qui recouvrent l'ensemble des données naturelles, la dynamique du fer et de l'aluminium dépend nécessairement du potentiel redox du milieu (1).

2. Incidences pédogénétiques

Ces quelques considérations théoriques qui complètent les données apportées par l'étude expérimentale montrent ainsi que, suivant les conditions physicochimiques (pH — potentiel redox) de la décomposition, le fer et l'aluminium peuvent avoir des comportements analogues ou différents. Or, c'est là un problème essentiel, non pas tant si l'on se place du point de vue de la nature des processus d'altération que si l'on envisage la **définition** exacte des *archétypes pédogénétiques*.

Nous avons vu en effet dans le paragraphe précédent que le critère fondamental qui permettait de caractériser la tendance d'une évolution développée à partir de roches aluminosilicatées reposait essentiellement et même exclusivement *sur la dynamique de la silice et de l'aluminium*. Comment le comportement du fer peut-il alors s'intégrer dans les diverses éventualités? C'est ce que nous allons essayer d'examiner dans deux cas simples pris à titre d'exemples (tabl. 138)

1° — *La silice et l'aluminium libérés sont entièrement lessivés.*

L'évolution, qui a été reproduite expérimentalement en milieu aéré par action de l'acide acétique, est donc de **tendance podzolique** (cf. p. 307). Elle aurait pu se produire de la même manière mais avec plus ou moins d'intensité, depuis les condi-

(1) Valeurs classiques pour des concentrations de 10^{-2} M. On aurait 3,5 et 9 pour des teneurs de l'ordre de 10^{-4} M.

tions très acides jusqu'à pH 5,0 environ (1). Deux cas peuvent se présenter :

— Si le pH des solutions d'altération est inférieur à 3,5 *grosso modo*, le fer suivra le même comportement que l'aluminium, de telle sorte qu'apparaîtra petit à petit un niveau siliceux complètement désaluminisé et déferrifié, qui correspond à l'horizon cendreux des sols podzoliques. *Morphologiquement*, on doit arriver alors à un PODZOL vrai.

TABLEAU 138

Critères de définition		1er Cas		2e Cas	
Critères *fondamentaux*	Dynamique de la silice et de l'aluminium	SiO_2 ↓ ; Al_2O_3 ↓		SiO_2 ↓ ; Al_2O_3 →	
	Tendance **géochimique**	Tendance **podzolisante**		Tendance **allitique**	
Critères *secondaires*	Comportement du fer	Fe_2O_3 ↓	Fe_2O_3 →	Fe_2O_3 ↓	Fe_2O_3 →
	Composition du niveau éluvial	Silice pure	Silice ferruginisée	Hydroxyde d'aluminium	Hydroxydes d'aluminium et de fer
	Type **morphologique**	A_2 cendreux **Podzol**	Sol ocre podzolique	Bauxite latéritique	Sol **ferrallitique**

— Si par contre le pH est plus élevé (milieu moins acide), le Fer^{III} subira un comportement différent de l'aluminium et s'individualisera sur place sous forme d'hydrate ferrique. Dans ce cas, on obtiendra bientôt un niveau éluvial entièrement

(1) Nous raisonnons toujours sur des solutions de concentration de l'ordre de 10^{-4} M. (Cf. fig. 53).

désaluminisé, mais riche à la fois en SiO_2 résiduel et en fer ferrique. *Du point de vue morphologique,* on n'arrivera alors qu'à un sol de type OCRE PODZOLIQUE (1). C'est un état pédologique, qui est d'autant mieux développé que le milieu est plus *oxydant,* car en conditions réductrices le fer ferreux peut à de tels pH disparaître en même temps que l'aluminium (cf. fig. 54).

Ainsi, suivant le comportement du fer ferrique, on se trouve en présence de deux types de sols « morphologiquement » *différents,* alors que l'évolution podzolique, précisée grâce à la dynamique de la silice et de l'aluminium, est *identique* et aussi nettement accusée dans les deux cas.

La caractérisation de la Podzolisation basée sur un critère purement morphologique (comportement du fer) n'est donc pas assez large et doit s'intégrer ainsi dans la définition strictement *géochimique* qui est en fait beaucoup plus générale.

2° *La silice extraite est entièrement lessivée alors que l'alumine s'accumule en totalité dans les horizons d'altération.*

Cette évolution réalisée dans diverses expériences de laboratoire (pH = 4,0 à pH = 6,0) traduit alors une altération de **type allitique.**

— En atmosphère aérée et en présence d'eau pure, le fer extrait est oxydé et aussitôt précipité *in situ,* comme l'alumine, sous forme d'hydroxydes. Les deux éléments ont donc un comportement identique et s'accumulent dans l'horizon de décomposition qui bientôt ne sera plus constitué que par les hydrates de néogenèses.

La ferruginisation se superpose ainsi à l'allitisation, de telle sorte qu'on doit réellement dans ce cas parler de FERRALLITISATION (*).

— Par contre, si l'on se trouve en présence d'eau carbonique et en atmosphère non oxydante, le fer ferreux peut être lessivé en totalité. Son comportement s'opposera alors complètement à celui de l'alumine. On arrivera ainsi progressivement à l'individualisation d'un niveau éluvial *clair* composé presqu'exclusivement d'hydroxydes d'aluminium (essai carbonique). C'est ce qu'on peut appeler une BAUXITE latéritique (cf. p. 264) ; cette bauxite sera alors d'autant plus déferrifiée que le milieu sera plus *réducteur,* c'est-à-dire qu'il favorisera plus aisément la transformation du fer trivalent de la roche originelle en fer bivalent.

L'évolution du matériel se développe donc ici sans qu'il y ait à proprement parler ferruginisation. Néanmoins la silice et l'aluminium se comportant comme dans le cas précédent, on a affaire du point de vue *géochimique* au même processus allitique.

Conclusions

L'aluminium et le fer, qu'on groupe habituellement sous le terme général de « Sesquioxydes », n'ont un comportement similaire au cours des phénomènes pédogénétiques que dans des conditions bien définies (tabl. 138) :

— Si les deux éléments sont lessivés, on a alors affaire à la PODZOLISATION INTÉGRALE *qui se poursuit d'autant mieux que les conditions sont plus* **acides** *et plus* **réductrices.**

(1) Semipodzol de W. L. KUBIENA (1953) ; Sols ferrugineux de Taïga [N. P. NOGUINA (1956)].

— A l'opposé, si les deux cations sont insolubilisés dans le niveau d'altération sous forme d'hydroxydes **libres**, l'évolution rappelle nettement la FERRALLITISATION, *qui est, elle, d'autant plus accusée que l'ambiance est plus* **oxydante.**

II. — LE DÉVELOPPEMENT DES PHÉNOMÈNES D'ALTÉRATION SUPERFICIELLE

Les recherches expérimentales ont apporté, à côté des données strictement géochimiques, une série d'éléments sur la genèse des phénomènes pédologiques et en particulier sur le développement de la Ferrallitisation. Ceux-ci vont être maintenant rassemblés afin de permettre un examen succint des trois problèmes suivants :

1) Le problème des seuils pédoclimatiques (zonalité).
2) Le problème de la différenciation verticale en pédologie
3) Le problème de la stabilité des néogenèses pédologiques.

A. — LES CONDITIONS DE L'ALLITISATION ET LE PROBLÈME DES SEUILS PÉDOCLIMATIQUES

1. Discussion des résultats expérimentaux

L'étude du bilan géochimique des phénomènes d'altération nous a montré en particulier (cf. p. 386) qu'une évolution de type latéritique dépendait **simultanément**

— de l'extraction et de *l'évacuation* de la silice d'une part,

— et de la libération et de *l'individualisation* « in situ » de l'alumine pure d'autre part.

Or, l'ensemble des éléments concernant le comportement spécifique de la silice et de l'aluminium en fonction des conditions physicochimiques et thermohydriques a été analysé en détail au cours du chapitre VIII (cf. p. 245 et p. 361). Il s'agit donc de tenter une sorte de mise au point générale sur les conditions de l'altération allitique.

***

a) EN PRÉSENCE DE GAZ CARBONIQUE, tout d'abord, la décomposition des minéraux, tels que l'orthose, se représente globalement, comme nous l'avons déjà vu, par la réaction (II) :

$$2[Si_3Al^{IV}O_8K] + CO_2 + 15H_2O \rightarrow 6Si(OH)_4\downarrow + 2Al^{VI}(OH)_3 \Longrightarrow + K_2CO_3\downarrow \qquad (II)$$

ce qui conduit aux remarques suivantes :

— *La précipitation de l'alumine,* consécutive à l'hydrolyse du carbonate, est un phénomène qui se produit **dans tous les cas,** quelles que soient les conditions naturelles de température et de drainage.

— Par contre, le drainage intervient à propos de l'*élimination de la silice* : il

faut en effet que ce dernier atteigne une certaine valeur (variable suivant la température) pour que l'on ait :

Vitesse « élimination » de $SiO_2 \geqslant$ Vitesse « extraction » de SiO_2,

c'est-à-dire pour que tout SiO_2 extrait soit entraîné par lessivage. Dans le cas contraire, il peut y avoir siallitisation.

Ainsi, en présence de CO_2, il y a *pour chaque température*, une valeur de drainage **limite** (limite inférieure), qui seule permet une évolution de type allitique (évacuation minima de la silice extraite). Mais cette valeur augmente systématiquement au fur et à mesure que la température s'élève, c'est-à-dire que l'extraction de SiO_2 augmente (fig. 56).

Il ne semble donc pas dans ces conditions que le phénomène admette une limite supérieure de drainage qui pourrait éventuellement bloquer son apparition.

b) EN PRÉSENCE D'EAU PURE, le problème se présente différemment, car la décomposition et en même temps l'*accumulation de l'alumine* « in situ » dépendent **à la fois** de la température et du drainage.

— Nous avons vu en effet que pour une température peu élevée, la décomposition hydrolytique était faible et qu'elle se traduisait essentiellement par l'apparition de quelques ions complexes aluminosiliciques.

Avec un drainage intense, ceux-ci sont entraînés immédiatement de telle sorte que la petite quantité d'aluminium extrait est évacuée en totalité. Il n'y a donc pas allitisation dans ce cas.

Mais si le drainage est faible, les éléments complexes peuvent alors évoluer sur place avec libération des constituants et en particulier de l'aluminium. Dans ce cas, comme la silice est elle-même peu évacuée, le recombinaison peut alors se produire *in situ* avec édification de néogenèses phylliteuses. On se trouve ainsi dans le domaine de la siallitisation.

— Par contre, lorsque la température est plus élevée, la dissociation hydrolytique est importante. Une certaine valeur de drainage est alors nécessaire pour que **toute** la silice extraite soit immédiatement évacuée (allitisation). Mais si le drainage devient trop intense, les ions complexes aluminosiliciques n'ont pas le temps de se disloquer dans le niveau éluvial, de telle sorte qu'une quantité d'aluminium de plus en plus considérable peut être éliminée des horizons superficiels.

Ainsi semble se dessiner, en l'absence de CO_2 et pour chaque température, une zone de drainage (limitée par 2 seuils), qui seule permettrait une évolution de type allitique. C'est ce qui a été représenté « schématiquement » dans le diagramme de la la figure 57.

c) On peut maintenant essayer de comparer les conditions « carboniques » et « hydrolytiques » de l'allitisation en abordant le problème par l'intermédiaire de l'extraction « potentielle « de la silice *dans l'un et l'autre cas*. On sait en effet [et E. C. KABANOVA (1960) l'a bien montré expérimentalement] que, *par rapport à l'eau pure*, l'eau chargée en CO_2 favorise sensiblement l'extraction de SiO_2 en valeur absolue à *n'importe quelle température*. Dans ces conditions, le minimum de drainage nécessaire à l'allitisation carbonique est, pour chaque température, supérieur au

Fig. 56

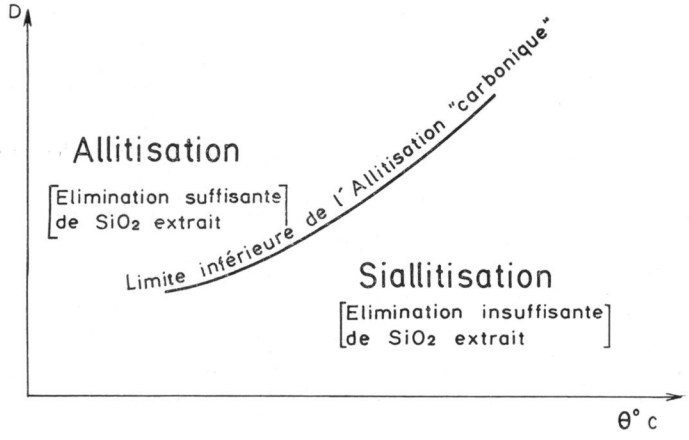


Fig. 57

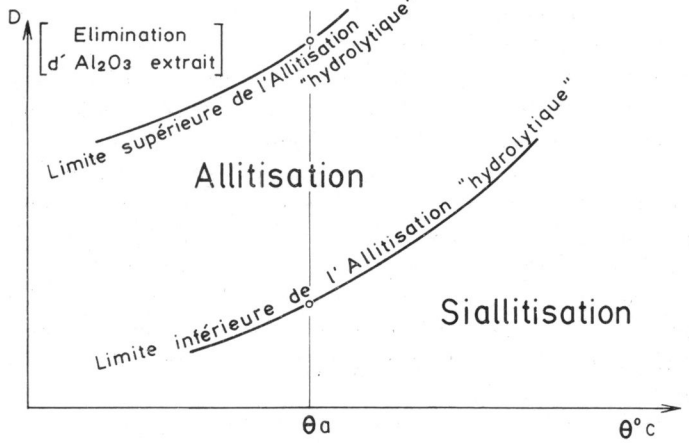


Fig. 58

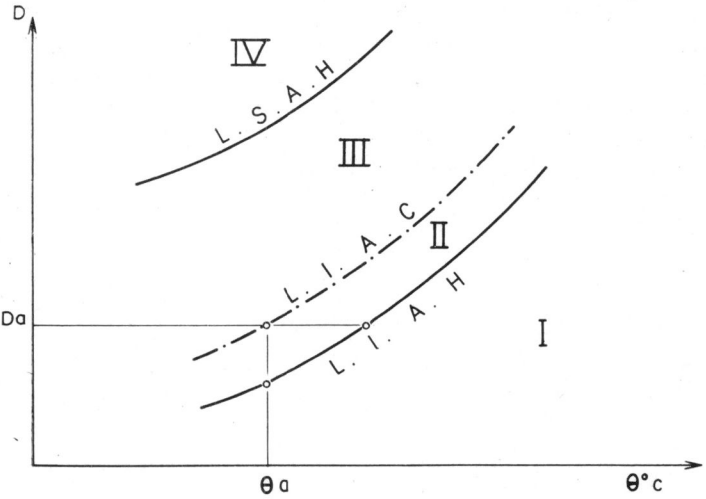


FIG. 56, 57 et 58

minimum indispensable à l'allitisation « hydrolytique ». L'allure générale des phénomènes peut donc être schématisée sous la forme du graphique de la figure 58.

L'étude de ce graphique montre alors aisément que :

— pour un drainage donné, l'allitisation nécessite une température d'altération *d'autant moins élevée* qu'il y a plus de CO_2 dans l'eau.

— Mais que par contre, pour une température donnée, elle exige un drainage *d'autant plus intense* que l'eau d'altération est plus riche en CO_2.

Ceci revient finalement à dire que pour démarrer, toutes choses étant égales par ailleurs, *l'allitisation « carbonique » exigerait des drainages plus abondants mais des températures moins élevées que l'allitisation « hydrolytique »*.

2. Conséquences génétiques

D'après les considérations précédentes, la présence de gaz carbonique dans l'atmosphère permettrait en somme de déplacer « climatiquement » les zones d'allitisation à la surface du Globe :

Le diagramme synthétique (fig. 58) fait apparaître, en effet, 4 zones hydrothermiques (climatiques) qui correspondent ainsi à une tendance évolutive bien déterminée.

— ZONE I : L'allitisation est impossible, que la décomposition se fasse sous l'action de l'eau pure ou de l'eau carbonique, car les conditions sont telles que l'élimination de SiO_2 est toujours insuffisante pour permettre une altération latéritisante (Siallitisation).

— ZONE II : L'allitisation « hydrolytique » est alors seule possible. En présence de CO_2 en effet, les drainages ne sont pas suffisamment élevés pour provoquer l'exportation complète de la silice extraite ; on reste donc encore dans le domaine de la siallitisation.

— ZONE III : L'allitisation se développe *que l'on soit ou non en présence de* CO_2 ; le phénomène ne pose alors plus de problème génétique.

— ZONE IV : L'allitisation reste encore possible *mais seulement sous l'action du gaz carbonique*. Avec de l'eau pure, les conditions climatiques sont telles dans cette zone que l'aluminium passe avec la phase migratrice et est éliminé abondamment.

***

A la lueur de ces indications, il est difficile de dire maintenant que CO_2 est l'agent spécifique de la Latéritisation comme certains auteurs l'ont pensé [J. M. CAMPBELL (1917) — E. C. MOHR (1944) — J. VAN SCHUYLENBORGH (1959) (1961)]. Il n'en reste pas moins que dans les zones tropicales normales, il peut intervenir **efficacement.** C'est d'ailleurs ce qui doit souvent se passer puisque la minéralisation de la matière organique est alors très intense et qu'elle produit ainsi des quantités notables de CO_2 (cf. p. 298) [J. VAN SCHUYLENBORGH (1961) — Y. DOMMERGUES (1962)].

D'un autre coté, sur le plan pétrogénétique, un certain nombre de géologues ont fait du gaz carbonique l'agent exclusif de la Bauxitisation [V. T. ALLEN (1935-1960) — G. SABOT (1952) — H. R. HOSE (1959)]. L'expérimentation nous

montre maintenant que ceci n'est pas toujours vrai, mais que ce n'est pas là non plus chose impossible (Zone IV par exemple) en admettant que l'atmosphère ait été à certaines époques bien plus riche en CO_2 qu'elle ne l'est de nos jours. Tout ce que l'on peut dire actuellement, c'est que dans cette éventualité, l'allitisation aurait pu alors être beaucoup plus *généralisée* puisqu'en présence de gaz carbonique, le phénomène ne semble pas admettre de limite climatique supérieure. Elle aurait donc pu se développer très aisément, non seulement dans des régions normales mais aussi dans des contrées *beaucoup plus chaudes* et *plus humides* que les zones tropicales actuelles.

***

Les indications précédentes restent encore très sommaires ; elles montrent néanmoins combien il faut être prudent lorsqu'on aborde en pédologie le problème des seuils climatiques et en géologie la question des paléoclimats et des formations corrélatives.

B. — LA DIFFÉRENCIATION VERTICALE EN MILIEU FERRALLITIQUE — ZONATION PÉDOGÉNÉTIQUE

L'altération expérimentale provoquée par la seule action de l'eau *pure* (milieu abiotique) et en présence d'une atmosphère aérée, a conduit au laboratoire à une évolution générale de type ferrallitique (chapitres IV et VIII). Si l'on représente les différents résultats obtenus à ce sujet suivant la disposition « étagée » indiquée dans le tableau 139, on est amené à envisager un certain aspect du problème de la latéritisation en conditions strictement « hydrolytiques » ; c'est celui qui traite du développement du processus et en particulier de la **répartition** géochimique et minéralogique du fer et de l'aluminium *le long d'une même* **verticale** *d'altération.*

1. Différenciation géochimique verticale

Lorsque le drainage est très intense et l'oxydation violente, comme cela se passe en zone atmosphérique, l'alumine a été partiellement déplacée alors que le fer se maintient intégralement. Dans de telles conditions, le niveau superficiel d'altération ferrallitique a eu tendance à s'enrichir en fer (accumulation « relative ») *au détriment de l'aluminium.*

Cependant, l'expérience a montré que ce dernier élément n'allait pas très loin avec les eaux de lessivage. Dès qu'il arrive en effet dans la zone de fluctuation phréatique, il peut se déposer : il précipite alors d'autant plus aisément que le niveau est plus bas ou encore que le contact est plus long, ce qui revient à dire que l'intensité du drainage est plus affaiblie.

Ainsi, une hauteur de battement de la nappe d'une quinzaine de centimètres au maximum a suffi expérimentalement à provoquer une précipitation relativement importante de l'aluminium. On a donc là une zone où l'accumulation de l'alumine est de type « absolu » puisqu'il y a enrichissement *par rapport à la roche originelle.* Dans ces conditions, si le phénomène s'était poursuivi pendant un certain temps, on aurait pu à la longue espérer obtenir une DIFFÉRENCIATION VERTICALE assez nette au sein même de la zone d'altération latéritique, avec un horizon de surface à

forte teneur en hydrates de fer surmontant un niveau sous-jacent enrichi en hydroxyde d'aluminium. Cette différenciation aurait été due alors à la variation des **seules** conditions **hydrodynamiques** et en particulier *au ralentissement assez brutal de la percolation* par suite de la présence d'un niveau phréatique fluctuant.

TABLEAU 139

Conditions **hydrodynamiques**		Aluminium		Fer		Types d'accumulation
Zones expérimentales	Intensité du drainage	Comportement dynamique	Nature des néogenèses	Comportement dynamique	Nature des néogenèses	
Zone atmosphérique	Très rapide	Maintien partiel → Lessivage partiel	Boehmite AlO·OH	Maintien *total* ($Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$)	Stilpnosidérite Fe_2O_3, nH_2O	Zone d'accumulation « **relative** » en fer
Zone de fluctuation phréatique	Moins rapide	Accumulation	Gibbsite $Al(OH)_3$	Maintien total	Goethite FeO_2H	Zone d'accumulation « **absolue** » en alumine

Le mécanisme mis en évidence expérimentalement permet ainsi d'éclaircir très simplement un type de superposition que l'on retrouve souvent dans les gisements de bauxites latéritiques [cas des latérites sur syénites néphéliniques — Iles de Los (Guinée) — où G. MILLOT et M. BONIFAS (1955) avaient été amenés par raisonnement *isovolumétrique* à constater un apport réel d'alumine ; tableau 140 d'après M. BONIFAS (1959)].

CONCLUSIONS

Lorsque l'intensité du drainage est *trop élevée,* la décomposition hydrolytique permet un lessivage de l'aluminium en quantité non négligeable. Cet élément peut donc être relativement *mobile* dans certaines évolutions latéritiques, ce qui est en parfait accord avec les dépôts de veines, diaclases et cavités que l'on trouve dans la plupart des gisements de Bauxites du milieu naturel, soit de type latéritique [M. J. GORDON et *al* (1958) (Arkansas) ; V. T. ALLEN (1952) (Géorgie)], soit de type « terra rossa » [G. de WEISSE (1948) (Europe Centrale)]. De ce fait, il paraît impossible d'utiliser sur le terrain le raisonnement « isoalumine » de S. S. GOLDICH (1938) sans risque d'erreur grossière.

Mais l'aluminium déplacé dans ces conditions ne peut cependant aller bien loin car il est assez sensible aux variations des caractéristiques hydrodynamiques le long

du profil. Dès que le ralentissement de la circulation est suffisant (ce qui est dû dans la plupart des cas à l'apparition d'une **nappe** *par engorgement temporaire*), l'alumine en effet se dépose ce qui enrichit peu à peu la zone de battement.

TABLEAU 140

Teneurs (en %)	Aluminium		Fer	
	Al_2O_3	Gibbsite $Al(OH)_3$	Fe_2O_3	Goethite FeO_2H
Cuirasse rouge superficielle (épaisseur 3 m)	44,5	60	23,3	20
Bauxite latéritique rose (épaisseur 10 m)	58,5	90	6,9	10
Roche-mère saine (Syénite néphélinique).	17,5	0	6,4	0

En définitive, il n'est donc pas indispensable de faire appel à une action physico-chimique particulière (cf. p. 264) pour comprendre la genèse des Bauxites pures (le gaz carbonique, qui dissocie l'alumine du fer par déplacement exclusif de ce dernier, entraînerait d'ailleurs une disposition verticale *inverse* à celle décrite précédemment), pas plus qu'il n'est nécessaire de faire appel à un mouvement « per ascensum » du fer au cours de la saison sèche pour expliquer la carapace ferrugineuse qui sert habituellement de toit au niveau des Bauxites latéritiques (tabl. 140).

2. Distribution minéralogique verticale (Zonation)

La comparaison des néogenèses latéritiques obtenues dans les deux niveaux de l'altération expérimentale permet de noter, en outre, un étagement régulier des hydrates de fer et d'aluminium individualisés dans le profil (tabl. 139).

— Dans la zone atmosphérique (niveau *supérieur*) où le drainage est très rapide et l'oxydation violente, le fer et l'alumine apparaissent *in situ* sous forme de **Stilpnosidérite** Fe_2O_3, nH_2O amorphe et de **Boehmite** AlO.OH.

— Dans la zone phreatique (niveau *inférieur*) par contre, où le drainage est moins rapide et l'oxydation beaucoup plus faible, les deux éléments précipitent lentement à partir des solutions diluées de l'altération et cristallisent alors sous forme d'hydroxydes, **Goethite** FeO_2H et **Gibbsite** $Al(OH)_3$.

Ainsi, une variation assez brutale des caractéristiques hydrodynamiques, en influant directement sur la vitesse de drainage et sur les conditions d'aération, a entraîné expérimentalement une différenciation minéralogique verticale qui se traduit par la superposition de deux étages bien distincts.

Ceci nous conduit alors aux remarques suivantes :

a) La paragenèse « Gibbsite — Goethite » de la zone expérimentale inférieure est classique dans les régions latéritiques du Globe terrestre où elle caractérise non seulement la zone de battement de la nappe [J. M. CAMPBELL (1917) — J. B. HARRISSON (1933)], mais encore les niveaux **superficiels** [tabl. 140 d'après M. BONIFAS

(1959) — R. MAIGNIEN (1958)]. C'est là une observation qui tendrait alors à montrer que la vitesse d'infiltration des eaux climatiques et la perméabilité des formations de surface ne sont *jamais* dans le milieu naturel tropical, aussi élevées que celles réalisées expérimentalement au sein de la zone atmosphérique à « Boehmite — Stilpnosidérite ». Par contre, l'intensité naturelle du drainage superficiel se rapprocherait davantage de celle, beaucoup plus faible, obtenue grâce à l'existence d'une nappe temporaire et fluctuante dans la zone phréatique des essais où l'altération a été caractérisée par l'association « Gibbsite — Goethite ».

b) Sur un plan plus général la superposition expérimentale de minéraux différents, tels que Boehmite/Gibbsite pour l'aluminium, montre aussi toute l'influence que les conditions hydrodynamiques peuvent avoir sur la nature des néogenèses en équilibre *le long d'un profil donné*. On arrive en effet à concevoir une sorte de ZONALITÉ VERTICALE [**zonation** (*)], c'est-à-dire à penser que l'évolution minéralogique peut être au départ *différente* sur une même verticale par suite d'une simple variation des caractéristiques hydriques en fonction de la *profondeur*. On connaît par exemple la superposition classique Gibbsite/Kaolinite dans les régions tropicales actuelles. Mais on a pu mettre en évidence aussi dans les écorces d'altération ancienne des « toposéquences » encore plus développées : Kaolinite/Illite sur Granite en Ukraine (V. P. PETROV). — Gibbsite/Kaolinite/Montmorillonite sur Basalte (A. P. NIKITINA) et Goethite/Berthiérine (Fe^{III})/Nontronite sur Serpentinite dans l'Oural (I. A. RUKAVISHNIKOVA).

C'est là un fait pédologique qui paraît fondamental ; il tend à montrer en effet, grâce aux données de laboratoire, que **seule la zone supérieure d'un profil d'altération est réellement en concordance avec le climat du milieu considéré.** Plus bas, les conditions texturales et structurales des niveaux peuvent être telles qu'elles provoquent un *changement* très sensible dans le rythme de la circulation des eaux. L'équilibre cristallochimique superficiel est alors modifié avec apparition de néogenèses différentes qui ne sont plus la résultante *directe* des paramètres climatiques, mais qui sont en équilibre avec les conditions hydriques du niveau considéré.

Or, on sait à ce sujet, que *pour un profil donné*, les caractéristiques hydrodynamiques des zones profondes sont, en général, **moins** intenses que celles existant au sein des niveaux superficiels ; elles peuvent ainsi correspondre à celles réalisées près de la surface dans d'*autres* régions du Globe et en particulier sous des climats *moins* humides. Il est donc normal, dans ces conditions, que la ZONATION MINÉRALOGIQUE VERTICALE, qui caractérise certaines stations pédogénétiques, reproduise exactement la ZONALITÉ MINÉRALOGIQUE LATITUDINALE de la surface du Globe. C'est ce qu'on peut schématiser sous forme du diagramme général ci-après (fig. 59).

***

Cette étude montre ainsi, combien les conditions structurales[1], si difficiles à apprécier dans le milieu naturel, sont importantes à considérer dans les phénomènes d'altération, par suite de leur action **directe** sur les caractéristiques hydriques des niveaux successifs d'un profil donné. La notion globale de *drainage climatique* est

[1] Le mot « structural » étant pris dans son sens pédologique. — L'état structural, qui résulte du mode d'assemblage des agglomérats terreux, « détermine la circulation de l'air, de la chaleur, de l'eau, ainsi que le stockage de celle-ci » — [S. HÉNIN et *al* (1960), *Le Profil cultural* — SEIA 320 p.].

donc insuffisante pour comprendre réellement tous les phénomènes de décomposition et de néogenèse qui peuvent se produire le long d'une même verticale d'altération.

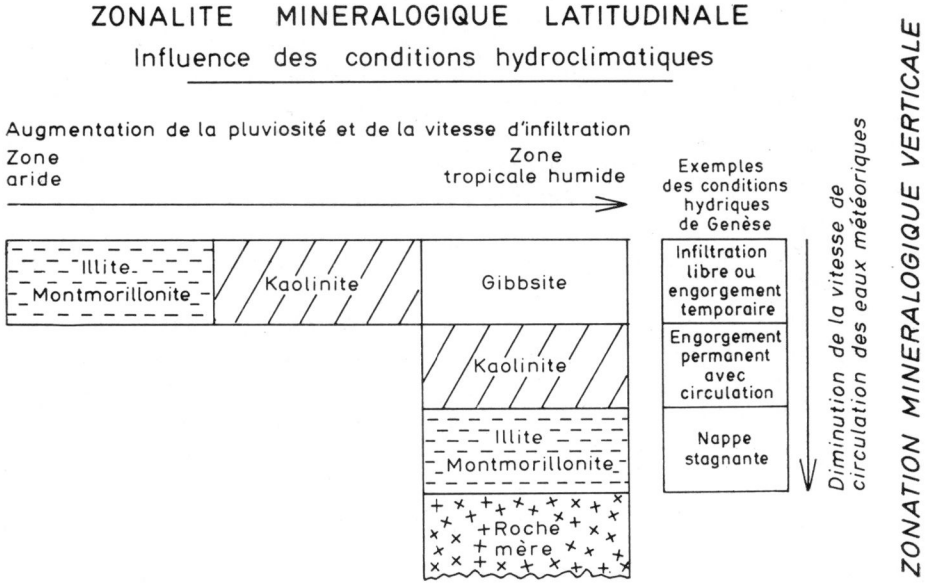


FIG. 59

C. — LA STABILITÉ DES NÉOGENÈSES PÉDOLOGIQUES ET LE RÔLE DU FACTEUR TEMPS

Nous avons vu en étudiant les bases géochimiques de la pédogenèse (cf. p. 259) que dans certaines conditions, les cations amphotériques (Al — Fe) pouvaient se maintenir intégralement au sein de la zone d'altération, alors que la silice et les cations basiques étaient éliminés plus ou moins abondamment et suivant un rythme plus ou moins rapide. Il y avait alors possibilité de néogenèse éluviale.

Deux éventualités paraissent se présenter dans ce cas qu'il convient maintenant d'analyser :

a) Si l'évacuation de la silice et des cations basiques est intense, comme cela a été reproduit expérimentalement, il ne reste bientôt dans l'horizon d'altération que de l'aluminium et du fer qui s'individualisent rapidement *in situ* sous forme d'hydroxydes, dont la néoformation est alors PRIMAIRE (Gibbsite — Goethite). C'est la **Ferrallitisation.** Dans ces conditions, lorsque toute la silice a été éliminée du niveau d'altération, c'est-à-dire lorsque la décomposition du matériau originel est terminée, le climax (*) géochimique est réellement atteint. L'action météorique peut alors se poursuivre ; elle n'aura probablement aucune influence (puisque l'aluminium et le fer sont de toute façon maintenus) sur le niveau éluvial. La *nature* de ce dernier ne pourra donc subir de modification, même si l'influence climatique continue indéfiniment.

Ainsi, la Ferrallitisation **directe** qui se traduit par l'évacuation rapide de la silice et des bases, aboutit à la formation éluviale de néogenèses (Hydroxydes) qui sont *génétiquement stables* dans les conditions de l'altération et qui, de ce fait, paraissent insensibles à l'action du temps.

b) Si, par contre, l'évacuation de la silice et des bases est « relativement » faible, la quantité d'éléments « exportables » comme SiO_2 et le magnésium, qui sont partiellement maintenus dans l'horizon d'altération (en même temps d'ailleurs que la totalité des sesquioxydes), est telle qu'il peut se constituer *in situ* des néoformations éluviales *silicatées*. Ce sont généralement des phyllosilicates *alumineux* (Montmorillonite — Illite — Kaolinite) ou des argiles *magnésiennes* (Saponite par exemple) comme cela a été réalisé expérimentalement (cf. p. 325).

Que devient alors le matériau d'altération, lorsque la roche originelle aura été entièrement « phyllitisée »? L'action météorique se maintenant, il n'y a aucune raison pour que la tendance géochimique *déterminée par le climat* s'arrête à cet instant. La silice et le magnésium en particulier continueront à être exportés régulièrement (cf. p. 255 — le cadre géochimique) et cette élimination ne pourra se faire alors **qu'aux dépens des néogenèses du premier stade.** Celles-ci vont donc normalement se détruire petit à petit, soit jusqu'à la solubilisation complète dans le cas des silicates magnésiens, soit jusqu'à l'apparition de nouveaux minéraux moins siliceux dans le cas des silicates alumineux, puis d'hydroxydes d'aluminium purs, lorsqu'à la longue la désilicification sera totale.

En définitive, quand l'élimination des éléments « potentiellement » exportables est plus faible que celle caractérisant une Ferrallitisation directe, l'altération se traduit tout d'abord par l'individualisation de néoformations silicatées génétiquement instables par rapport aux conditions de la décomposition ; elles sont donc transitoires et doivent normalement disparaître si l'action météorique initiale se poursuit pendant un certain temps. Il en résulte alors une véritable DIAGENÈSE *climatique* (cf. p. 254), qui peut-être d'ailleurs plus ou moins rapide, pour des conditions identiques, suivant que les minéraux secondaires transitoires sont plus ou moins résistants : Les phyllites ferromagnésiennes très fragiles, puisque *tous* les constituants font partie de la phase migratrice, sont réellement **instables**, tandis que les argiles alumineuses, qui sont plus résistantes et qui, de ce fait, exigent un temps infiniment plus long pour se disloquer, peuvent être considérées comme **métastables**. Quoiqu'il en soit, *lorsque la période d'action est suffisamment longue*, l'évolution par stades successifs intermédiaires, semble devoir néanmoins aboutir à un état latéritique aussi net que celui obtenu d'emblée sous des climats beaucoup plus agressifs. On dira simplement que dans ce cas, la Ferrallitisation a été **indirecte** [ce qui est en parfait accord avec les conceptions de B. B. POLYNOV (1937)] ou encore qu'elle est restée pendant très longtemps *à l'état potentiel*.

Conclusions

En associant ces dernières remarques sur la ferrallitisation aux observations antérieures relatives à l'évolution minéralogique au cours de la podzolisation, on arrive finalement à formuler les conclusions suivantes (tabl. 141) :

— Il existe des processus, tels que la Podzolisation et la Ferrallitisation *sensu*

stricto, qui peuvent apparaître *directement* lors d'une altération climatique, et dont la *nature géochimique* est alors insensible à l'action du temps. Ce sont donc des processus qui tendent à se développer convenablement au cours de périodes relativement courtes et qui ,de ce fait, semblent être réellement à une *échelle de temps* « *pédologique* ».

TABLEAU 140

Processus *fondamental*	Caractéristiques minéralogiques de l'horizon d'altération		Stabilité de l'horizon d'altération	Nature des matériaux du stade final	Mécanisme	Échelle du temps de la genèse
Podzolisation	Horizon *résiduel* sans néogenèse		Résidu siliceux instable	Dissolution totale → O	*direct* (podzolisation s. s.)	Échelle pédologique
Ferrallitisation	Présence de néogéneses éluviales	transitoires	Phyllites (Mg-Fe) = instables Phyllites (Al) = métastables	Diagenese climatique → Hydroxydes (Al-Fe)	*indirect*	Échelle **géologique**
		définitives	Hydroxydes (Al-Fe) = stables	Hydroxydes (Al-Fe)	*direct* (Ferrallitisation s. s.)	Échelle pédologique

— A l'opposé, la Ferrallitisation *indirecte* exige la présence continue de la **même** action climatique pendant des périodes extrêmement longues, *probablement de l'ordre du million d'années*. Dans ces conditions, seuls les minéraux de première néoformation [siallitisation — simatisation (*)] représentent le stade pédologique [**paraclimax** (*)]. Par contre, les hydroxydes du stade terminal (climax) sont les témoins d'une action de longue durée ; leur genèse se trouve être alors à une *échelle de temps* « *géologique* ».

On se rend compte ainsi combien les possibilités génétiques peuvent être les plus diverses lorsqu'à la surface du Globe on est mis en présence d'un simple profil latéritique.

CHAPITRE X

CONSÉQUENCES SÉDIMENTOLOGIQUES DE L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE — LE BILAN GÉOCHIMIQUE EXOGÈNE

PRÉAMBULE

Le problème de l'altération géochimique des roches de surface est, comme nous l'avons remarqué au début de cette étude (cf. p. 24), rattaché dans le milieu naturel au CYCLE DE L'EAU par l'intermédiaire des quatre phases successives = Pluviosité — Infiltration et Drainage — Accumulation — Évaporation. Les deux premières phases, qui constituent le point de départ des phénomènes de la Géochimie exogène, provoquent en effet une **ségrégation** des différents éléments de la lithosphère (processus pédologiques) : une partie reste alors sur place dans les horizons d'altération (phase résiduelle ou Reliquat), tandis que l'autre (phase migratrice ou Lessivat) est éliminée en solution avec les eaux de drainage. Le Lessivat de la décomposition superficielle se présente ainsi comme la phase *complémentaire* de tout processus d'altération (cf. p. 94).

Une **corrélation géochimique** peut donc être normalement établie entre les phénomènes pédogénétiques éluviaux et les phénomènes qui se rattachent à la phase migratrice.

***

Dans les conditions naturelles, le milieu où se produit l'accumulation des éléments exportés au cours de l'altération, est plus ou moins éloigné de la zone éluviale :

— Lorsque la forme d'évacuation est assez peu stable et que l'action de lessivage est éphémère, dans le temps et dans l'espace, l'accumulation peut alors se réaliser au sein d'un niveau très proche de la zone drainée. C'est le cas notamment de l'*Illuviation pédologique*, qui caractérise par exemple le phénoméne podzolique (*aliosorstein*) et plus généralement les processus d'altération de type « biochimique », qui sont très sensibles aux conditions du milieu.

— Par contre, dès que les composés mobiles sont plus stables ou que l'action de lessivage se maintient beaucoup plus longtemps, l'entraînement peut alors se poursuivre très loin de la zone de départ et même atteindre, dans ces conditions, les bassins de déversement par l'intermédiaire des différents collecteurs de la région. Ces bassins

qui sont, soit endoreiques (appareil évaporatoire continental), soit exoreiques (milieu océanique classique) constituent ainsi les types de milieux où se déroulent, après un temps plus ou moins long, les phénomènes de la phase **finale** du cycle exogène.

Les conditions physicochimiques engendrées dans les milieux récepteurs, par suite du déversement continu d'éléments en solution et de la concentration qui en résulte, sont plus ou moins favorables à un certain nombre de réactions de précipitation qui peuvent alors conduire à des néogenèses « hydrogéniques » (*). Celles-ci, édifiées à partir des *seuls* éléments provenant de la phase migratrice soluble de la pédogenèse, sont ainsi réellement de type sédimentologique. Ce sont donc elles qui, en définitive, caractérisent la sédimentation pendant les périodes dites « biostatiques » [H. ERHART (1956)] de l'histoire géologique du Globe terrestre.

***

Au cours de l'étude de laboratoire, les éléments lessivés en présence de conditions expérimentales variées se sont toujours déversés régulièrement et concentrés progressivement, à la température de 100°C, dans le milieu aqueux du récepteur intérieur ; celui-ci présente donc *à échelle réduite* les caractéristiques essentielles de certains bassins d'accumulation que l'on rencontre à la surface du Globe et en particulier des bassins fermés, relativement concentrés et disposés assez près des zones d'altération.

Dans ces conditions, il semble maintenant utile de rappeler les différentes formes d'accumulation obtenues au sein des lessivats expérimentaux, afin de procéder tout d'abord à un certain nombre de comparaisons vis à vis des sédiments chimiques du milieu naturel et de façon à établir, ensuite, quelques corrélations générales entre les processus d'altération pédogénétique et les types sédimentologiques.

I. — MODALITÉS EXPÉRIMENTALES DE L'ACCUMULATION SÉDIMENTOLOGIQUE

INTRODUCTION : PRINCIPAUX TYPES DE LESSIVATS EXPÉRIMENTAUX D'ORIGINE CRISTALLINE — CARACTÉRISATION GÉOCHIMIQUE

L'étude comparative des eaux de lessivage obtenues au laboratoire par altération des roches cristallines (tableaux récapitulatifs 110 et 111) permet tout d'abord de faire un certain nombre de remarques générales :

— En premier lieu, la silice et les cations basiques étant éliminés quel que soit le processus pédogénétique mis en jeu, on aboutit *toujours* à des lessivats qui contiennent une plus ou moins grande proportion de silice, d'alcalins et d'alcalinoterreux.

— Par contre, les sesquioxydes n'étant exportés que dans des conditions expérimentales bien particulières, les lessivats d'altération pourront en contenir *abondamment* ou *ne pas en contenir du tout* suivant les facteurs physicochimiques qui président à la décomposition.

Si l'on fait alors une synthèse générale des différentes données apportées par les études de laboratoire, on arrive ainsi à distinguer trois grandes catégories de lessivats

expérimentaux, suivant la répartition géochimique des groupes d'éléments : SiO_2 — R_2O_3 — Bases, au sein de la phase migratrice de la Pédogenèse.

***

— La première catégorie est représentée par les lessivats obtenus par altération *en présence d'eau pure :* ils sont caractérisés à la fois par une absence **totale** du fer et des anions classiques de la Géochimie exogène (CO_2, NO_2, SO_3, Cl...) De ce fait, ils sont constitués presque exclusivement par de la silice et des cations basiques.

Si l'on étudie alors la répartition entre ces deux groupes d'éléments, on constate qu'il y a toujours un *déséquilibre génétique* nettement accusé entre SiO_2 et les Bases : C'est la SILICE qui joue dans ces lessivats le rôle **majeur,** alors que le magnésium et le calcium peuvent être considérés comme des éléments secondaires. C'est pourquoi les rapports $\frac{SiO_2}{MgO}$ et $\frac{SiO_2}{MgO + CaO}$ sont nettement élevés. (tabl. 142).

— La 2e catégorie est représentée par les lessivats *carboniques* et *sulfhydriques*. Dans cette catégorie, si généralement le fer ferrique est encore absent, il faut noter toutefois la présence d'ions ferreux (Fe^{II}) et d'anions classiques (CO_2 — SO_3 ou S) au sein des solutions. En outre, le déséquilibre Silice/Cations basiques est beaucoup moins accusé, par suite de l'élimination plus importante du magnésium et du calcium au cours de ces types d'altération. Le rapport $\frac{SiO_2}{MgO}$ ou $\frac{SiO_2}{MgO + CaO}$ est ainsi nettement moins élevé que dans le cas précédent (tabl. 142).

Ce sont donc le CALCIUM, le MAGNÉSIUM et accessoirement le Fer ferreux qui jouent ici le rôle prépondérant.

TABLEAU 142

Essais sur Basalte	$\frac{SiO_2}{Bases}$	$\frac{SiO_2}{MgO}$	$\frac{SiO_2}{MgO + CaO}$	$\frac{SiO_2}{MgO + FeO}$
Lessivat-eau pure	3,3	38,0	14,5	38,0
Lessivat carbonique	1,9	5,0	2,3	2,1

— Enfin, le 3e catégorie est représentée par le lessivat de l'altération acétique qui est, avant tout, caractérisé par la présence de sesquioxydes et d'anions organiques. On a donc affaire là à un type de lessivat **acide**, où l'ALUMINIUM et le FER jouent un rôle essentiel alors que les autres éléments présents, tels que la silice et les bases, deviennent secondaires.

***

En conclusion, l'altération expérimentale des roches **cristallines** a abouti dans tous les cas, à des lessivats contenant de la silice et des cations basiques. Cependant, suivant le processus mis en jeu, le rôle majeur au sein des eaux de drainage est assigné

à l'un ou à l'autre des trois groupes d'éléments. On a ainsi été amené à distinguer au laboratoire trois TYPES GÉOCHIMIQUES de lessivats « cristallins » (tabl. 143)

— les eaux *siliceuses*, où la silice est l'élément prépondérant.

— les eaux *calcomagnésiennes* contenant encore beaucoup de SiO_2, mais où le magnésium et le calcium sont devenus relativement importants ;

— Enfin, les eaux *aluminoferrifères*, très *acides*, caractérisées par la présence d'une quantité notable de sesquioxydes en solution.

Or, les trois types de lessivats, tels qu'ils viennent d'être définis, ont engendré au cours des recherches successives trois catégories bien déterminées et parfaitement homogènes de sédiments « expérimentaux » (tabl. 143). Ce sont :

— Les formations siliceuses

— Les sédiments argileux de néogenèse

— les formes d'accumulation acide.

Il nous faut donc maintenant les étudier séparément en essayant, dans chacun des cas, d'indiquer les modalités de la transposition au sein du milieu naturel.

TABLEAU 143

Types géochimiques	Éléments principaux	Éléments caractéristiques	Essais	Anions classiques présents	Formes d'accumulation
I Eaux **siliceuses**	SiO_2-Cations basiques	SiO_2	Expérience à l'eau pure	—	Gels siliceux (plus ou moins purs)
II Eaux **calcomagnésiennes**	SiO_2-CaO-MgO-FeO	CaO-MgO	Expérience carbonique	CO_2	Smectites (Fe-Mg) -$CaCO_3$
			Expérience sulfhydrique	S-SO_3	Smectites (Fe-Mg) -$CaSO_4$-S
III Eaux **aluminoferrifères**	SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3	R_2O_3	Expérience acétique	CH_3COOH	Composés acétiques-Hydroxydes de fer

A. — FORMES D'ACCUMULATION ACIDE

1. Floculat de l'essai acétique

Il semble utile tout d'abord de s'arrêter quelque peu à l'examen de ce cas particulier bien que les résultats soient encore très partiels, l'essai n'ayant duré que six jours.

En effet, on peut faire les deux remarques suivantes :

1° Les éléments lessivés sous forme de sels organiques se concentrent dans le récepteur au sein d'un milieu déjà fortement acétique. Le lessivat, qui est alors du

type « acétoacétique », présente donc rapidement les caractéristiques d'une solution *tampon*. Ainsi au fur et à mesure de l'arrivée des divers cations, le pH du ballon s'élève aisément, puis se stabilise à la valeur de 4,8, qui correspond effectivement au pK de l'acide acétique. Le milieu d'accumulation est donc ici nettement *acide* et tamponné à 4,8.

2° Les sels acétiques de l'aluminium et du fer sont peu stables et tendent à s'hydrolyser (en particulier, lorsque la température s'élève) pour précipiter finalement sous forme d'hydroxydes [G. CHARLOT (1957)]. On a vu ainsi au cours de l'expérience que ceux-ci commençaient réellement à s'individualiser au sein du floculat (cf. courbe II du produit débarrassé de l'acide en excès et des sels solubles, p. 301). Il n'y a donc pas eu, dans le lessivat de cet essai, de *liaison réelle* entre la silice du milieu, pourtant en assez grande quantité (le rapport $K_i = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ est de 2,1 par exemple), et les hydroxydes floculés.

Si l'on se réfère aux travaux récents de B. SIFFERT (1962), il semble bien que la forte acidité du lessivat soit un obstacle majeur aux néoformations silicatées. Il est donc très normal, dans ces conditions, qu'on ait simplement obtenu des hydrates *libres* plus ou moins silicifiés au sein du milieu d'accumulation.

2. Remarques à propos de la genèse des formations sédimentaires à hydrates ferriques

La genèse des niveaux sédimentaires à hydroxydes *par précipitation chimique* nécessiterait en particulier un abondant transport du fer ferrique ou de l'aluminium lors de l'altération des roches et une assez grande stabilité des composés solubles sur une très longue distance. En réalité, que se passe-t-il à ce sujet dans le milieu exogène de la surface du Globe ?

TABLEAU 144

Composition en mg/litre	SiO_2	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	pH
Rivière Su.....	61,5	*6,73*	4,1	47,0	18,1	7,6	2,5
Rivière Agatsuma ..	48,0	*3,15*	6,0	18,5	11,1	2,6	5,1
Moyenne générale des eaux *météoriques* du même district	24,7	0,35	4,9	19,0	17,0	3,4	—

— Le déplacement des sesquioxydes en solution est parfaitement réalisé, mais *à très petite échelle*, lorsque les eaux de décomposition sont acidifiées, grâce à des émanations *volcaniques*, et que la migration s'effectue sous forme de sels **minéraux** (sulfates, chlorures) stables et peu sensibles aux conditions d'oxydoréduction

qui règnent à la surface de la Terre. On peut citer ainsi les eaux de certaines rivières japonaises dont les sources sont originellement acidifiées par des émanations sulfuriques et qui montrent une migration importante du fer tout le long de l'année [tabl. 144 — J. KOBAYASHI (1955)] (1).

— Par contre, ce cas est peu réalisé à grande échelle, c'est-à-dire lorsque les agents d'altération sont d'origine strictement climatique ou mieux *bioclimatique*. On sait en effet que l'intense migration, qui affecte les horizons superficiels, ne peut se poursuivre très longtemps à cause de la labilité des composés **organiques** servant habituellement de « transporteurs ». C'est pourquoi, les dépôts sont déjà très abondants dans la zone illuviale pour les podzols normaux. Il est vrai que dans certains cas, ils peuvent manquer totalement ; mais les sols engendrés ne sont pas alors des types généraux [Podzol Ranker (W. L. KUBIENA) — Sols humocendreux (G. AUBERT)]. L'étude de la composition des eaux de rivière dans la zone boréale, qui est le meilleur reflet des lessivats d'altération, confirme d'ailleurs cette observation [A. I. PERELMAN (2)] puisque, dans le cas général, *on ne trouve pas d'aluminium* (cf aussi W. H. DURUM et *al.* (1960)] ; par contre le fer, dont les complexes acides naturels sont plus stables, peut dans les mêmes conditions être évacué assez loin par l'intermédiaire des collecteurs régionaux [R. BÉTRÉMIEUX (1951)] et atteindre ainsi certains bassins de déversement. On connaît par exemple en Finlande [V. MARMO (1952)] et même dans les Landes [A. LACROIX (1893) — R. BÉTRÉMIEUX (1951)] au milieu de la zone podzolique, des lacs acides où se déposent actuellement des hydrates ferriques de précipitation, plus ou moins associés à de la silice et à des matières humiques (3). On est donc amené à penser que la formation d'hydroxydes ferriques sédimentaires, plus ou moins purs, peut apparaître comme une conséquence d'une évolution continentale de type podzolisante, en particulier lorsque celle-ci est engendrée par l'intermédiaire de composés organiques relativement *stables* dans les conditions de la surface du Globe.

Les recherches géochimiques futures devront reprendre le problème sous cet aspect ; ce dernier semble bien en effet être intimement lié à la genèse de certains gisements de fer et en particulier des minerais « rubannés », qui caractérisent si nettement les couches de la période précambrienne.

B — FORMATIONS SILICEUSES

1. Gels siliceux expérimentaux

Les expériences d'altération à **l'eau pure** ont toujours engendré un lessivat d'accumulation *de même type et de même faciès*, quelles que soient les modalités thermohydriques des essais et la nature des roches utilisées.

— Globalement, ce sont des formations nettement enrichies en silice par rapport

(1) Moyennes de 6 analyses réparties au cours de l'année. Dans cette étude minutieuse, il n'y a malheureusement pas de données concernant l'aluminium, même dans le cas des eaux acides.

(2) *Communication personnelle*, 1961. et « Géochimie des Landschats » (1961).

(3) R. BÉTRÉMIEUX (1951) signale par exemple la boue rouge récoltée au fond du lit d'un affluent de la Grande Leyre (Landes) entre Pissos et Trensacq. L'étude thermique effectuée par S. CAILLÈRE et S. HÉNIN (1951) montre que cette boue est essentiellement constituée d'hydrates de fer (64 % du produit calciné) et de silice, « intimement associés ».

aux matériaux pétrographiques mis en œuvre et qui le sont d'autant plus que la roche originelle est moins siliceuse (Basalte). Mais, en valeur absolue, c'est le Granite qui a fourni le lessivat le plus siliceux (76,6 p. 100). Il faut noter en outre une *absence totale de fer* et une certaine teneur en aluminium qui est due, comme nous l'avons vu, à une évacuation non négligeable de cet élément lorsque la température et le drainage sont relativement élevés (cf. p. 354). Enfin, le reste de la formation est constitué par les cations basiques, en particulier par les alcalins.

— Du point du vue faciès, ces lessivats se présentent toujours sous l'aspect d'un liquide opalescent blanc, plus ou moins dense et nettement alcalin (pH autour de 9), qui est amorphe aux rayons X et qui montre un aspect globulaire sous le microscope électronique (cf. cliché XIX). Il n'y a donc jamais eu d'évolution cristalline spontanée quelle que soit la durée de l'essai. Nous avons ainsi été amenés à séparer, par sédimentation prolongée et centrifugation, la phase colloïdale du milieu liquide intermicellaire afin de préciser la composition chimique de chacune des fractions (cf. p. 105). Dans le cas de l'archétype expérimental sur lave de Volvic, on arrive par exemple à une *suspension* dont la composition est donnée ci-après (tabl. 145).

TABLEAU 145

Éléments	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total
Phase colloïdale du Lessivat « Volvic » (%)	82,0	16,0	1,1	0,2	0,3	0,4	100,0

Silice et alumine se concentrent ainsi dans la phase dispersée tandis que la majeure partie du calcium, potassium et sodium reste en solution. Nous avons donc affaire à un véritable gel silicique ou aluminosilicique engendré progressivement par suite de la polymérisation de la silice monoléculaire lessivée, qui se produit dès que la concentration du milieu dépasse la teneur de la réaction d'équilibre

$$Si(OH)_4 \rightleftarrows [SiO(OH)_2]_n + nH_2O.$$

Or, nous savons, d'après K. B. KRAUSKOPF (1955), que vers 100°C l'équilibre polymérisation — dépolymérisation se réalise pour une concentration en silice de l'ordre de 350 mg/l. Cela représente donc dans le ballon récepteur, lorsque l'évaporation est *maxima* (contenu 200 cm^3), une teneur en silice de 70 mg. Comme dans l'essai « Volvic », le lessivage de SiO_2 atteint 14,5 mg par jour, la polymérisation devrait théoriquement se produire vers le 5e jour. C'est effectivement ce qui a été constaté au cours des essais de l'archétype expérimental. (cf. p. 108)

Ainsi, lorsque les eaux d'altération révèlent un grand excès de SiO_2 par rapport aux autres éléments, l'expérience montre que la silice bloque toute évolution néogénétique au cours de la concentration régulière, qui est consécutive au déversement permanent, et qu'elle se borne alors à floculer (polymérisation) en emprisonnant plus ou moins les autres cations présents. Dans ces conditions, on arrive à un **gel siliceux** presque pur qui se sédimente aisément dans le fond du récepteur d'accumulation.

2. Application au domaine sédimentologique

On sait qu'à la surface du Globe, l'élimination de la silice est nettement favorisée par rapport aux autres éléments au cours de certains processus d'altération engendrés sur roches cristallines et en particulier au cours de la latéritisation. Mais, le comportement ultérieur de SiO_2 libéré dépend avant tout des taux de concentration *locaux* à différents niveaux de la lithosphère, taux qui résultent essentiellement des conditions hydrodynamiques. C'est ainsi qu'une certaine partie de la silice extraite peut dans quelques cas floculer très près des horizons superficiels [**Allophane** des sols sur laves volcaniques — S. AOMINE et N. YOSHINAGA (1955) — M. FIELDES (1955)] ou, dans d'autres cas, beaucoup plus en profondeur [Granites « pélicanitisés » de l'Ukraine — V. P. PÉTROV (1948) ; Argiles « porcelanées » du Niger — M. DEFOSSEZ (1958)...] Mais le terme final de la migration est toujours constitué, au bout d'un temps plus ou moins long, par les bassins d'accumulation. On connaît ainsi, en zone intertropicale, des appareils endoreiques où les sédiments détritiques sont enrobés d'opales et de diatomées [formations « Siogel » du Bassin du Tchad et du Niger — H. ERHART (1953) (1963)]. Il est plus difficile d'observer ce qui se passe exactement lorsque la silice atteint le domaine océanique, on sait simplement qu'elle disparaît assez vite des eaux marines puisque la teneur moyenne dans les océans est de l'ordre de 2 p.p.m. [H. U. SVERDRUP et *al.* (1942)]. Il était indispensable alors de se demander ce qui se produit dans les récepteurs « endoreiques » du domaine tropical et notamment dans ceux dont les bassins versants sont constitués *exclusivement* de roches cristallines ou volcaniques. C'est le cas par exemple du lac Rodolphe dans l'Est Africain, situé à l'intérieur de la zone des sols bruns tropicaux et où les collecteurs transportent des quantités appréciables de silice (20 à 30 mg/l). Les teneurs en substances dissoutes dans les eaux du lac, recueillies au sein du golfe de Ferguson (1) sont les suivantes — (tabl. 146).

TABLEAU 146

Composition (mg/litre)	SiO_2	Fe_2O_3	MgO	CaO	pH
Eaux du lac Rodolphe...	250	0,6	17	125	9,5

On constate ainsi que le milieu d'accumulation engendré dans ces conditions est aussi nettement alcalin que celui réalisé dans les essais de laboratoire et, en outre, que la teneur en silice soluble ou pseudosoluble y est très élevée. Il devrait en résulter une polymérisation constante de la silice avec dépôt continu dans le fond du lac ; malheureusement, aucune étude sédimentologique n'a été effectuée jusqu'à ce jour.

Par contre, G. ARRHENIUS (1953), au cours de ses études océanographiques dans l'Est-Pacifique équatorial, a mis en évidence de véritables niveaux meubles

(1) Analyse effectuée en 1959 à Nairobi (Kénya) au Service de Miss LINDLEY et transmise aimablement par l'intermédiaire de Mrs J. H. RODIER et F. FOURNIER du C. C. T. A.

siliceux sans radiolaires, ni diatomées. Il a été ainsi amené à créer une nouvelle classe de sédiments marins : *la boue colloïdale siliceuse*. C'est là une forme d'accumulation qui semble rappeler le gel obtenu dans les essais, grâce à la polymérisation de la silice au fur et à mesure de son déversement dans le récepteur.

Quant à l'évolution géologique de ces gels siliceux vers des formes cristallines, elle dépend avant tout, d'après G. MILLOT (1961), de la quantité de cations présents dans le gel originel : c'est ainsi qu'on pourrait aboutir à de l'Opale en milieu impur (cations étrangers en assez grande quantité), à de la Calcédoine en milieu moins impur et enfin à du Quartz lorsque le milieu de cristallisation est très pur.

C. — « SÉDIMENTS ARGILEUX » DE NÉOGENÈSE

1. Paragenèses expérimentales

Les expériences en présence de CO_2 et d'H_2S ont engendré des lessivats de *même type*, quelle que soit la roche utilisée, avec **apparition immédiate et développement spontané de phyllites de néogenèse** associées à un certain nombre de **composés calciques** (tabl. 147) (cf. p. 269,273 et 287)

TABLEAU 147

Agents d'altération	CO_2		H_2S	
Minéraux de Néogenèse	Phyllite	Autres minéraux	Phyllite	Autres minéraux
Lessivat — Granite	Bowlingite	Calcite	Stévensite (Fe-Mg)	Gypse-Anhydrite-Hémihydrate-Soufre
Lessivat — Basalte	Stévensite (Fe-Mg)	Calcite Aragonite		

— *Argiles de néoformation :* Elles sont toujours trioctaédriques et de nature *ferromagnésienne*. Or, nous avons vu que les eaux résultant de l'altération carbonique ou sulfhydrique, tout en contenant encore une quantité notable de silice, se distinguaient des solutions de l'altération « hydrolytique »

— par une teneur bien plus grande en Mg et en Ca

— et surtout par la présence de fer et, en particulier, par une quantité appréciable de fer ferreux.

De ce fait, le rapport SiO^2/cations structuraux trioctaédriques ($Mg\text{-}Fe^{II}$), qui était par exemple de 51,0 dans le lessivat « Granite » de l'archétype expérimental (eau

pure), est tombé à 7,5 en présence de CO_2 et à 6,1 en présence d'H_2S. (tabl. 148). Le rapport est donc nettement plus équilibré, ce qui a favorisé l'édification de néogenèses argileuses.

TABLEAU 148

Essais	Lessivat-eau pure (milieu aéré)				Lessivat-eau carbonique (milieu inerte)				Lessivat-eau sulfhydrique (milieu réducteur)			
Paramètres	$\frac{SiO_2}{MgO}$	$\frac{SiO_2}{Bases}$	pH	Néoformation	$\frac{SiO_2}{MgO + FeO}$	$\frac{SiO_2}{Bases}$	pH	Néoformation	$\frac{SiO_2}{MgO + FeO}$	$\frac{SiO_2}{Bases}$	pH	Néoformation
Granite	51,0	5,4	8,7	—	7,5	3,5	8,5	**Smectite**	6,1	2,4	8,3	**Smectite**
Basalte	24,0	3,5	10,2	—	4,8	1,9	9,5	**Smectite**				

Par contre, dans l'essai à l'eau pure, l'arrivée de MgO était beaucoup trop faible par rapport à la quantité de silice simultanément éliminée. Mais, si on inverse *volontairement* le rapport $\frac{SiO_2}{MgO}$ du lessivat initial par addition de magnésium sous forme d'acétate, on provoque indirectement une évolution phylliteuse de *même type* que dans le cas des expériences « carboniques » et « sulfhydriques » (cf. p. 174) (tabl. 149).

TABLEAU 149

Type d'évolution	Nature des Essais *Granite*	Caractéristiques du milieu de néogenèse	Cations structuraux	Phyllite engendrée
Évolution **spontanée**	Eau carbonique	Non aéré	Mg-Fe^{II}-Fe^{III}	$[Si_{3,1}Fe^{III}_{0,9}]O_{10}[Fe^{III}_{0,5}Fe^{II}_{1,5}Mg_{0,75}](OH)_2CE_{0,9}$
	Eau sulfhydrique	Réducteur	Mg-Fe^{II}	$Si_4O_{10}[Fe^{II}_{1,75}Mg_{0,95}](OH)_2CE_{0,6}$
Évolution **provoquée**	Lessivat eau pure + Acétate de Mg	Aéré	Mg	$Si_4O_{10}Mg_{2,65}(OH)_2CE_{0,70}$

Il résulte alors de ces considérations que :

1) Les phyllites trioctaédriques [Mg ou Fe^{II}-Mg] se forment très facilement en conditions hydrogéniques pour peu que le rapport SiO_2/(Mg-Fe)O dans les eaux

d'altération ne soit pas trop déséquilibré. S'il y a excès de SiO_2, la néogénèse ne peut se produire et on obtient des gels siliceux amorphes (vide supra).

2) Les argiles néoformées ont toujours été de type **Smectite**, ce qui s'accorde parfaitement avec les expériences de synthèse ; lorsque le pH est > 8, le produit engendré au laboratoire est toujours caractérisé par une structure 2/1 gonflante, quelle que soit la teneur du milieu en aluminium. [S. CAILLÈRE et S. HÉNIN (1955)].

3) Les phyllites trioctaédriques *ferro*-magnésiennes ne peuvent être obtenues qu'à partir d'eaux d'altération non aérées (réductrices ou inertes du point de vue de l'oxydoréduction), alors que les argiles magnésiennes s'individualisent quelle que soit l'aération du milieu pourvu que toutes les autres conditions soient réalisées.

— *Composés calciques :* Chaque fois qu'au laboratoire le lessivage du magnésium et du fer ferreux a été favorisé, l'élimination du calcium s'est dans le même temps sensiblement accrue. Mais, comme ce dernier élément n'entre pas dans les structures phylliteuses, il tend alors à s'individualiser de son côté sous la forme de composés cristallisés non silicatés.

Dans l'essai en présence de CO_2, nous avons ainsi obtenu directement des carbonates à l'état de Calcite et quelquefois aussi d'Aragonite. Il y a donc eu, dans ce cas, syngenèse (*) entre la phyllite ferromagnésienne et le carbonate de calcium.

Dans l'essai « sulfhydrique », par contre, les sulfates qui ont cristallisé au contact des argiles n'ont pu apparaître qu'après évaporation *à l'air libre* et oxydation des composés sulfurés initialement formés. C'est ainsi qu'on a obtenu un mélange de Gypse, Hémihydrate et Anhydrite contenant en outre une certaine quantité de Soufre libre. Les composés sulfatés calciques résultent donc ici d'une diagenèse (*) oxydante.

CONCLUSIONS

Les néogenèses sédimentologiques peuvent ainsi se produire *spontanément* à partir des **seules** eaux d'altération, lorsque celles-ci sont suffisamment riches en magnésium et calcium ou en magnésium, fer^{II} et calcium *par rapport à la silice*. Le magnésium et le fer s'intègrent alors dans des édifices phylliteux silicatés tandis que *simultanément*, le calcium entre dans la composition de divers sels cristallisés. De ce fait, l'association « Phyllites (FeMg) — Composés calciques » représente une véritable PARAGENÈSE minéralogique qui peut, d'ailleurs, suivant le cas, être *primaire* (type Smectite — Calcite) ou *secondaire* (type Smectite — Gypse).

Le calcium semble donc bien, en définitive, être un élément **pilote** des néoformations phylliteuses ainsi que G. MILLOT (1949) avait été amené à le constater au cours de son étude générale sur la genèse des roches argileuses.

2. Comparaisons génétiques avec les ensembles naturels

Nous avons vu tout d'abord que les smectites magnésiennes ont été obtenues indirectement [en présence de chlorure de sodium (catalyseur)] par addition de Mg à un lessivat siliceux concentré (cf. p. 173). Elles ont donc été engendrées, si l'on emploie le langage des sédimentologistes, dans une ambiance caractérisée par une *salinité*

de 36,0 p. 100 et une concentration en magnésium de 5 p. 100. Ces dernières données s'intègrent d'ailleurs dans l'échelle des valeurs fournies à la surface du Globe par les appareils évaporatoires appartenant à des bassins endoréiques classiques [tabl. 150, d'après F. W. CLARKE (1924).]

TABLEAU 150

Lacs endoreiques	Salinité (%)	Teneur en Mg (%)
Grand Lac Salé (U. S. A.)	14-28	2,5
Lac Urmiah (Iran)	15	2,5
Kara Bogaz (Caspienne-URSS)	16-28	7-16
Mer Morte (Palestine)	20-26	12-17
Lac Rouge (Crimée-URSS)	30	11
Lac Corongamité (Victoria-Australie)	46	3
Lac Sarat (Roumanie)	58	2

Or, on sait que dans les lacs de ce type, la néoformation d'argiles magnésiennes a été aujourd'hui reconnue :

— Lacs du Transvaal (Afrique du Sud) [H. HEYSTEK et E. R. SCHMIDT (1954)]

— Lacs d'Australie Centrale [C. W. BONYTHON (1956)]

— Kara Bogaz Gol (U R S S) [N. STRAKHOV (1957)]

De même, la paragenèse « Smectites — Carbonates », qui résulte de l'essai en présence de CO_2, caractérise un certain nombre de formations géologiques calcaires bien connues [G. MILLOT (1949) ; G. MILLOT, Th. CAMEZ et A. BONTE (1957)]. En outre lorsque la phyllite est riche en fer, l'association se rencontre dans certains niveaux qui constituent de véritables gisements de fer sédimentaires [couche verte du Bassin Lorrain — S. CAILLÈRE et F. KRAUT (1954)].

Enfin, la paragenèse « Smectites — Gypse — Soufre », obtenue au cours de l'essai sulfhydrique, caractérise quelques dépôts néogénétiques actuels [Lacs Takyr — M. A. RATEEV (1960) ; Lac Eyre (Australie) — C. W. BONYTHON (1956)] ; mais, elle représente aussi l'association classique de certaines assises géologiques, telles que les niveaux gypsifères du Trias [J. RICOUR (1962)] ou encore les argiles gypso-solfifères de l'Oligocène [J. ESTIVAL et D. SCHNEEGANS (1935)].

Il y a donc, en définitive, une concordance assez nette entre les divers résultats expérimentaux et les quelques données qui ont pu être recueillies à ce sujet dans le milieu naturel.

***

II. — SYNTHÈSES GÉOCHIMIQUES

Il apparaît, à la fin de cette étude sur l'altération des roches cristallines, qu'une sorte de synthèse provisoire des phénomènes de la Géochimie exogène puisse être

brièvement esquissée ; celle-ci sera développée principalement à propos des deux points suivants :

— Tout d'abord, celui des relations *génétiques* entre la Pédologie et la Sédimentologie « biostatique ».

— En second lieu, celui de la distribution générale des cations dans le milieu exogène, suivi de quelques considérations sur le problème de l'**origine** des argiles.

A. — LES RELATIONS GÉNÉTIQUES ENTRE LES PHÉNOMÈNES PÉDOLOGIQUES ET LES PHÉNOMÈNES SÉDIMENTOLOGIQUES

Le dispositif cyclique, qui a été retenu pour l'étude expérimentale des phénomènes d'altération, semble parfaitement adapté à l'examen d'éventuelles corrélations « pédo-sédimentologiques ».

En effet, il permet tout d'abord une analyse plus poussée et une définition plus complète des processus pédogénétiques, puisqu'il apporte de nombreux renseignements, non seulement sur la phase résiduelle (Reliquat), mais encore sur la phase migratrice (Lessivat) qui lui est complémentaire. Or, il est superflu de faire remarquer qu'en général, dans le milieu naturel, cette deuxième phase est directement inaccessible.

En outre, il permet d'aborder l'étude des phénomènes d'accumulation de type sédimentologique qui sont provoqués par la concentration régulière d'eaux de lessivage d'origine strictement *cristalline*. Ce dernier fait est d'ailleurs essentiel, puisqu'on sait qu'à la surface du Globe les eaux des collecteurs sont toujours plus ou moins souillées par des apports en provenance de roches sédimentaires.

Dans ces conditions, le dispositif expérimental choisi paraît donc bien représenter l'appareillage-type pour la recherche de relations génétiques entre des processus pédologiques artificiels (aussi bien définis que possible) et les processus sédimentologiques qui leur correspondent expérimentalement.

1. Cas des phénomènes pédoclimatiques normaux

Ce sont ceux qui se déroulent réellement dans les régions **humides** de la surface du Globe, c'est-à-dire au contact de l'air atmosphérique et par l'intermédiaire d'eaux météoriques, plus ou moins chargées de réactifs naturels.

— Dans le cas le plus général, les eaux pluviales sont relativement *pures ;* elles peuvent naturellement contenir du gaz carbonique, mais ce dernier est toujours en très faible quantité (2 à 5 mg/litre). Les processus d'altération mis en jeu dans ces conditions se traduisent, comme nous l'avons vu (cf. p. 384), par le maintien quasi-intégral du fer et de l'aluminium dans les horizons d'altération. Aussi le lessivat de la décomposition est-il essentiellement constitué de **SiO_2** et de **cations basiques** dont la teneur respective est d'ailleurs variable suivant les conditions thermohydriques.

Si celles-ci sont intenses, il y a **Allitisation.** Toute la silice est alors éliminée, de telle sorte que le rapport L caractérisant la phase lessivée est toujours supérieur au paramètre R de la roche. Dans ce cas, les eaux d'altération sont très riches en SiO_2

qui constitue même l'élément fondamental ; elles appartiennent ainsi à la catégorie que nous avons appelé précédemment « eaux SILICEUSES ».

Si, par contre, les conditions thermohydriques sont moins intenses, il y a **Siallitisation.** Une partie plus ou moins importante de la silice originelle est retenue dans les horizons d'altération et on a L < R. La teneur en silice dans les solutions de décomposition est donc bien moins importante et le rapport des deux groupes d'éléments peu déséquilibré ; ce sont alors les cations basiques et en particulier le calcium et le magnésium qui deviennent essentiels. De ce fait, les eaux de lessivage pourraient relever alors de la catégorie des « eaux CALCOMAGNÉSIENNES ».

— D'un autre côté, si les eaux météoriques se chargent rapidement *d'acides organiques* en traversant la litière superficielle d'humus brut (régions boréales par exemple), le processus mis en jeu correspond à la **Podzolisation** avec entraînement total de l'aluminium et du fer. Les eaux de lessivage contiennent dans ces conditions *tous* les éléments originaux de la roche, mais la répartition géochimique est telle que ce sont les **Sesquioxydes** qui jouent alors le rôle primordial. Dans ce cas, on a donc réellement affaire à des solutions d'altération acide de type « ALUMINOFERRIFÈRE ».

De cet ensemble de considérations, il résulte ainsi qu'aux trois processus pédogénétiques fondamentaux semblent correspondre trois types de lessivats d'altération parfaitement déterminés.

***

Or, dans le paragraphe précédent, nous avons vu que chaque catégorie d'eaux de lessivage conduisait, lors de la concentration, à la néoformation de produits sédimentologiques bien définis.

— Les eaux siliceuses aboutissent ainsi à des formes d'accumulation très riches en silice (composés siliceux). C'est le processus sédimentaire de la SILICIFICATION.

— Les eaux calcomagnésiennes engendrent des argiles magnésiennes associées à des composés calciques (généralement des carbonates puisque CO_2 est un gaz normal de l'atmosphère). C'est un processus qu'on peut désigner par le terme général de SIMATISATION (*) ; il montre en particulier que les phyllites **sédimentaires** magnésiennes peuvent être typiquement *authigènes*.

— Les eaux aluminoferrifères enfin qui, par accumulation, semblent aboutir généralement à des hydroxydes de fer plus ou moins purs. Il s'agit dans ce cas du phénomène qu'on a dénommé la FERRISATION (*) sédimentaire.

En rapprochant alors une à une les diverses données qui viennent d'être rassemblées, on est effectivement conduit à mettre en évidence un certain nombre de corrélations génétiques entre les phénomènes pédologiques et sédimentologiques (tableaux 151 et 152).

Il apparaît ainsi que :

— La Podzolisation et l'Allitisation continentales sont des processus foncièrement **opposés** ; le tableau 152 fait ressortir en effet un véritable « chassé-croisé » entre les éléments résiduels et les éléments mobiles, entre les néogenèses pédologiques et les néogenèses sédimentologiques.

— La Siallitisation continentale représente le processus pédologique qui, géochimiquement, est le plus *équilibré* ; il lui correspondrait donc une Simatisation océa-

TABLEAU 151

Phase résiduelle		Phase lessivée			
Comportement des sesquioxydes	Nature de la pédogenèse	Géochimie du Lessivat		Types géochimiques	Formes d'accumulation
		Stade immédiat	Stade ultérieur		
R_2O_3	Allitisation	SiO_2	SiO_2	Eaux siliceuses	Gels siliceux
——→	Siallitisation	SiO_2-MgO-CaO	SiO_2-MgO-CaO	Eaux calcomagnésiennes	Argiles magnésiennes + Composés calciques
R_2O_3 ↓	Podzolisation	SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3	SiO_2-Fe_2O_3	Eaux ferrifères	Hydrates ferriques de précipitation (SiO_2)

TABLEAU 152

PEDOGENÈSE			SEDIMENTOGENÈSE	
Fréquence	Constituants minéralogiques	Processus	Processus	Constituants minéralogiques
Phénomène généralisé	Hydroxydes (Al-Fe)	**Férallitisation**	*Silicification*	Formations siliceuses
	Siallites-Hydrates ferriques	**Siallitisation**	*Simatisation*	Argiles (Mg) + Composés calciques
Phénomène localisé	(SiO_2)	**Podozlisation**	*Ferrisation*	Sesquioxydes
Zonalité	Aires pédogénétiques		« Landschafts » géochimiques	

nique. La répartition de la silice et la distribution des cations structuraux (Al — Mg) est telle dans cette éventualité que la phyllitisation (*) apparaît alors à la surface du Globe comme un phénomène véritablement *généralisé*.

***

En définitive, il semble exister une sorte de **balance géochimique** nettement établie entre les phases résiduelles et lessivées des phénomènes d'altération, en sorte qu'à chaque processus pédologique pourrait correspondre un processus sédimentologique bien déterminé. Dans ces conditions, chaque « aire pédogénétique » développée *à partir des seules roches cristallines* devrait ainsi être associée à un « *landschaft* (*) sédimentologique » nettement caractérisé.

La **zonalité** climatique des divers phénomènes exogènes serait alors un concept réellement **universel**.

2. Cas des phénomènes paléoclimatiques — le problème du fer ferreux en sédimentologie

Le problème qui se pose maintenant consiste à envisager l'origine génétique de certains lessivats qui sont riches en calcium, en magnésium et *en même temps en fer ferreux*. Il ne s'agit donc pas ici des solutions acides d'altération podzolique contenant en particulier tout le fer et l'aluminium des matériaux initiaux, mais bien d'eaux de décomposition relevant du type « calcomagnésien » où *la présence d'aluminium est complètement exclue.*

Ce cas a été réalisé au laboratoire par l'intermédiaire de solutions fortement carboniques ou de solutions sulfhydriques. Il a alors abouti à un lessivat calcoferromagnésien où le rapport $SiO_2/(Mg\text{-}Fe)O$ est si bien équilibré qu'il y a eu immédiatement cristallisation de **Smectites** ferromagnésiennes (pour ne pas dire *ferreuses*), associées à des carbonates ou à des sulfates de calcium.

Du point de vue sédimentologique, nous avons affaire ici à des espèces typiquement ferrifères qu'on retrouve dans la nature comme constituants essentiels de certains minerais sédimentaires ferrophylliteux [faciès leptochloritique de POUSTOVALOV. cf. p. 280].

Comment ce type sédimentologique peut-il se relier à des phénomènes pédoclimatiques? C'est là un point assez délicat. En effet, l'action *dynamique* de l'hydrogène sulfuré, qui n'est pas un constituant normal de l'atmosphère, doit, en premier lieu, être mise de côté puisqu'elle n'intéresse que des territoires extrêmement limités en relation avec le volcanisme. Par contre, on peut faire appel à l'action spécifique du CO_2 atmosphérique ; mais, sa concentration actuelle est évidemment trop faible pour que le phénomène considéré puisse jouer de nos jours avec un minimum d'efficacité. Dans ces conditions, si l'on veut réellement que le processus ait une origine pédo-climatique, il semble nécessaire d'admettre l'existence dans les temps anciens d'atmosphères assez riches en gaz carbonique ; d'après les études expérimentales, les formations sédimentologiques ferrophylliteuses devraient, dans cette éventualité, être en relation avec des processus pédogénétiques de type *allitique* (genèse de Bauxites *pures*) ou même, dans une certaine mesure, de type kaolinitique.

De nos jours, il convient de signaler en tout cas que la sédimentogenèse ferrophylliteuse ne paraît pas devoir être plus effective que la bauxitisation des surfaces continentales.

B. — LA DISTRIBUTION GÉNÉRALE DES CATIONS DANS L'ENVELOPPE EXOGÈNE — ORIGINE ET RÉPARTITION DES MINÉRAUX ARGILEUX A LA SURFACE DU GLOBE

L'examen du comportement **physicochimique** des principaux éléments de la lithosphère nous avait conduit précédemment à les classer en trois catégories d'après la valeur du potentiel ionique $\frac{z}{r}$ (cf. Tableau 133 et fig. 51 p. 257) :

1) $\frac{z}{r} < 3{,}0$: CATIONS BASIQUES solubles (Mg, Ca, Na, K)

2) $3{,}0 < \frac{z}{r} < 9{,}5$ = CATIONS AMPHOTÉRIQUES (Al-Fe)

3) $\frac{z}{r} > 9{,}5$ = SiO_2 et ANIONS (solubles)

On avait constaté en même temps que la silice et les cations basiques, qui existent en solution quelles que soient les conditions physicochimiques, pouvaient dans tous les cas être entraînés avec la phase migratrice de la pédogenèse. Leur évacuation est certes plus ou moins rapide suivant la nature du cation et l'intensité des facteurs thermohydriques ; avec le temps, elle finit toujours néanmoins par être complète et définitive.

A l'opposé, nous avions remarqué que les éléments de la 2e catégorie, pouvaient avoir un comportement dynamique essentiellement variable suivant les caractéristiques physicochimiques du milieu d'altération. Ils sont ainsi, soit maintenus intégralement, soit éliminés en totalité.

Mais, de nos jours, que se passe-t-il réellement à la surface du Globe? Nous avons vu que dans les conditions de décomposition les plus *généralisées*, c'est-à-dire où seuls interviennent les agents « climatiques » (Eau — Température), les cations amphotériques avaient tendance à être **précipités « in situ »** au cours de l'altération. C'est ce qui ressort aussi de l'étude statistique effectuée par B. B. POLYNOV (1937) à partir des données de F. W. CLARKE (1924) sur la *mobilité relative* des éléments cardinaux de la lithosphère (tab. 153)

TABLEAU 153

Classes de B. B. Polynov	Catégories chimiques	Éléments	Mobilité relative
IV	Sesquioxydes	Al_2O_3 Fe_2O_3	0,02 0,04
III	Silice	SiO_2	0,20
II	Cations basiques	K_2O MgO Na_2O CaO	1,25 1,30 2,40 3,00
I	Anions	SO_3 Cl	57,0 100,0

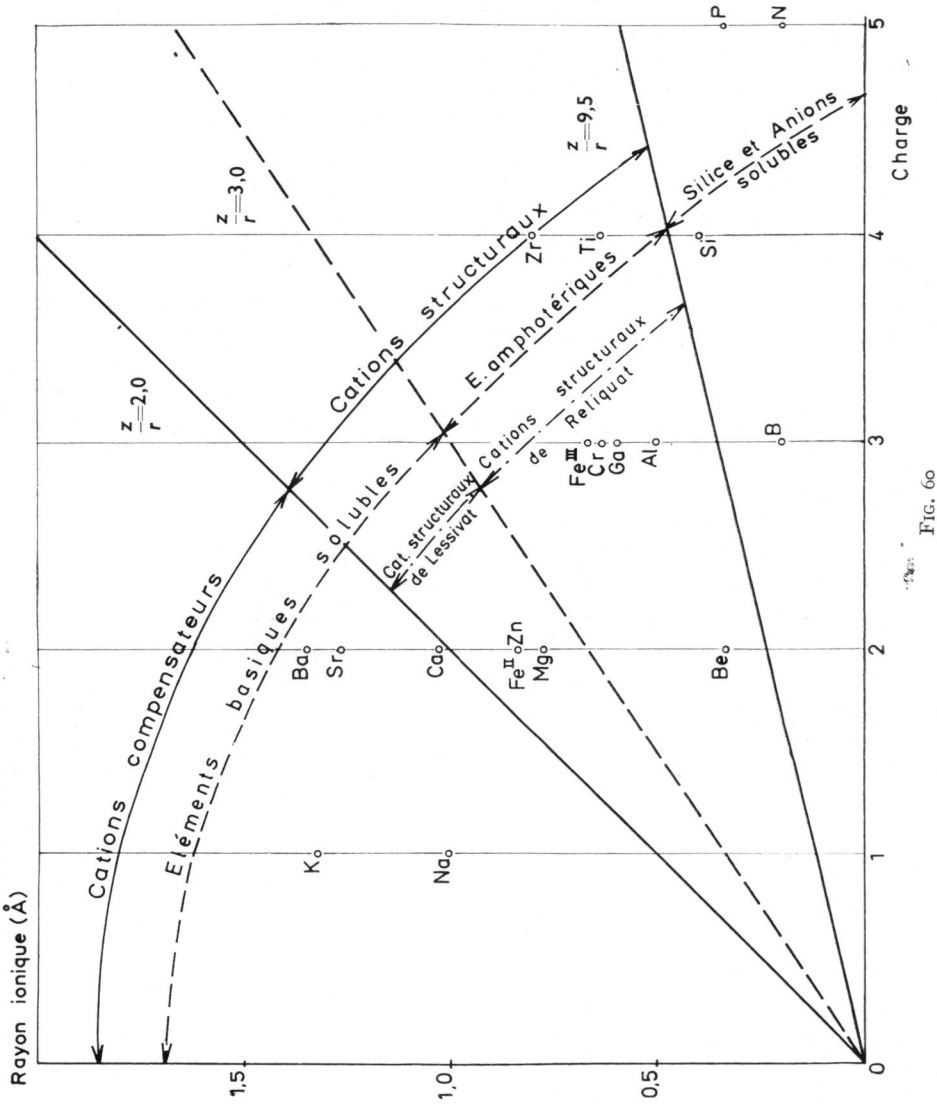

Rayon ionique (Å)
1,5
1,0
0,5
0
1
2
3
4
5
Charge
Cations compensateurs
Eléments basiques solubles
Cations structuraux
E. amphotériques
Silice et Anions solubles
Cat. structuraux de Lessivat
Cations structuraux de Reliquat
z/r = 2,0
z/r = 3,0
z/r = 9,5
K
Ba
Sr
Na
Ca
Fe II Zn Mg
Be
Fe III Cr Ga
Al
Zr
Ti
Si
B
P
N

FIG. 60

Il résulte donc que, dans le milieu naturel, nous avons *généralement* la répartition géochimique suivante :

— phase résiduelle de la pédogenèse avec Al_2O_3 et $Fe_2O_3(SiO_2)$

— phase mobile ou phase sédimentologique comprenant les cations basiques et la silice.

***

Si nous considérons maintenant le problème dans son aspect **cristallochimique**, nous sommes conduits à établir une classification d'un autre type, tout en utilisant d'ailleurs la même notion de potentiel ionique :

a) $\frac{z}{r} < 2{,}0$ = CATIONS COMPENSATEURS des structures silicatées

b) $2{,}0 < \frac{z}{r} < 9{,}5$ = CATIONS STRUCTURAUX OCTAÉDRIQUES (Mg, Al, Fe...)

c) $\frac{z}{r} > 9{,}5$ = SILICE TÉTRAÉDRIQUE et ANIONS.

La 2e classe est de loin la plus importante du point de vue de l'évolution minéralogique. Elle contient en effet l'aluminium et le magnésium, qui sont les constituants majeurs des deux principaux groupes de silicates argileux connus à la surface du Globe :

— les argiles magnésiennes, types des phyllites trioctaédriques

— les argiles alumineuses, types des phyllites dioctaédriques

Or, si l'on superpose la classification cristallochimique à la classification physico-chimique (fig. 60), on constate que le domaine des cations structuraux $[2{,}0 < \frac{z}{r} < 9{,}5]$ est partagé en deux par la droite correspondant au potentiel ionique $\frac{z}{r} = 3{,}0$. Ceci veut dire que *certains cations structuraux sont susceptibles d'être* **entraînés** *pendant les phénomènes d'altération* $\left(\frac{z}{r} < 3{,}0\right)$, *alors que d'autres seront* **maintenus** in situ *au cours de la pédogenèse* $\left(\frac{z}{r} > 3{,}0\right)$. Ainsi, le magnésium fait partie du 1er groupe (cation structural de lessivat) tandis que l'aluminium représente l'élément type du 2e groupe (cation structural de reliquat).

De ce fait, les argiles alumineuses et les hydroxydes d'alumine semblent, dans le milieu naturel, devoir s'édifier exclusivement au cours des phénomènes pédologiques (phase résiduelle de l'altération) ; à l'opposé, les phyllites magnésiennes finissent toujours, à plus ou moins brève échéance, par cristalliser en milieu hydrogénique (phase migratrice de la décomposition). Dans le cas le plus général, la néogenèse de ces dernières serait donc de type **sédimentologique** alors qu'elle relève nettement du milieu **éluvial**, c'est-à-dire strictement continental pour les premières.

La **méthode géochimique** apparaît ainsi comme une méthode spécialement adaptée à l'étude des questions de formation et de distribution des *minéraux* argileux au sein de la Biosphère ; dans de telles conditions il est alors permis d'espérer, qu'à l'avenir, elle puisse être appliquée efficacement à l'examen de problèmes plus généraux et en particulier à l'étude de l'origine et de la répartition des *sédiments* argileux à la surface du Globe [R. E. GRIM (1953), A. RIVIÈRE (1954), G. MILLOT (1949-1957), M. A. RATEEV (1960) ...].

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'étude expérimentale consacrée à l'altération des roches superficielles a été poussée volontairement jusque dans ses extrêmes conséquences pour montrer tout ce qu'on pouvait tirer à ce sujet de l'utilisation des méthodes de laboratoire. Elle a permis ainsi de mettre en évidence un certain nombre d'éléments de référence et d'hypothèses de travail qui ont été développés au fur et à mesure des recherches. Mais en réalité, c'est beaucoup plus la valeur normative des expériences que leur pouvoir de démonstration qui a été exploitée au cours du travail. Il semble donc essentiel de rappeler maintenant les seuls enseignements déduits des faits expérimentaux en les présentant simplement, c'est à dire dépouillés de toute espèce de commentaires qui, bien que pleins de promesses, pourraient néanmoins en atténuer la netteté.

***

Sur le plan général, cette étude montre avant tout qu'il est possible de provoquer au laboratoire, dans un temps relativement court (de l'ordre d'une année) et à partir de facteurs normaux (température inférieure à 100°C — action de l'eau...) une altération exogène de roches cristallines massives et souvent réputées résistantes.

Cette altération a toujours représenté une proportion de matériel suffisamment élevée pour que l'on soit assuré que la transformation obtenue intéresse réellement la roche normale et non pas les fractions d'impuretés (souvent difficiles à déceler) ou encore le faible pourcentage de fragments, qui est inévitablement modifié lors de la préparation mécanique des échantillons (fissuration).

Mais, en même temps, elle a conduit à des évolutions artificielles nettement caractérisées puisque, dans la plupart des cas, il y a eu genèse de *nouveaux* minéraux. Celles-ci ont pu ainsi être systématiquement comparées à leurs homologues naturels, non seulement par l'intermédiaire des données chimiques globales, mais également des paragenèses minéralogiques qui constituent dans l'ensemble les images les plus expressives des phénomènes d'altération. La confrontation des données a donc été effectuée le plus souvent au double point de vue analytique et synthétique.

***

Sur le plan des résultats eux-mêmes, les recherches ont montré tout d'abord que la tendance évolutive provoquée au laboratoire était généralement de type LATÉRITIQUE ou mieux encore de type ALLITIQUE suivant la terminologie actuelle. La variation des conditions expérimentales (intensité du drainage à l'eau pure, valeur de la température, contrôle de l'atmosphère par la mise en œuvre de gaz carbonique ou d'hydrogène sulfuré...) a contribué certes à modifier la vitesse des processus ou

même la proportion de minéraux secondaires formés au cours de l'évolution ; elle n'a pas pour autant changé le sens des phénomènes. C'est ainsi que les diverses données expérimentales ont permis de préciser les conditions d'apparition de certains oxydes ou hydroxydes : Boehmite — Gibbsite — Hématite — Goethite — Stilpnosidérite, dont l'association caractérise l'aspect paragénétique des phénomènes d'altération.

En ce qui concerne le mode d'action de l'eau pure sur les silicates (**hydrolyse**), les expériences de lessivage ont apporté un certain nombre de précisions : la libération des éléments chimiques à partir des carcasses silicatées ou aluminosilicatées ne paraît pas en effet résulter d'une simple dissolution (ou « décomposition moléculaire ») comme le laissaient supposer un examen superficiel des bilans chimiques ou même certains essais de courte durée. En réalité, il doit s'agir d'un phénomène complexe qui associe probablement une expulsion chimique au sens strict, portant sur tout ou partie des ions les moins encadrés et les plus solubles des édifices (alcalins et alcalinoterreux) à une dislocation réticulaire, qui conduit dans une 1re phase à une simple microdivision des cristaux par clivages répétés mais qui, par la suite, se poursuit jusqu'à la libération et à la mise en pseudosolution de « complexes » aluminosiliciques par exemple, représentant en quelque sorte des lambeaux de la structure des minéraux originels. C'est vraisemblablement par ce biais que des éléments tels que l'aluminium, insolubles dans les conditions de pH des essais à l'eau, ont pu être aisément exportés des roches initiales ; mais en outre, c'est grâce à l'instabilité des « complexes » ainsi extraits qu'une certaine accumulation de ces mêmes éléments a pu avoir lieu en d'autres points de l'expérience, avec individualisation d'une forme chimique et cristallographique réellement en équilibre avec les conditions du milieu.

Devant un tel comportement, l'appréciation globale des phénomènes d'altération et de néogenèse se devait d'être envisagée alors, non plus sur un plan nettement localisé mais bien à différents niveaux du dispositif expérimental. Pour le milieu naturel, ceci équivalait donc à examiner les processus exogènes, non pas simplement à l'échelle du profil superficiel (où ne figurent que les quelques éléments aisément retenus), mais à l'échelle d'un ensemble d'une certaine dimension (profondeur et surface), c'est-à-dire finalement d'un **Bassin**. C'est ce qui explique que les conclusions génétiques de cette étude aient souvent dépassé le cadre habituel de la Pédologie classique pour se situer dans celui de la Pédogenèse profonde (zonation) et même de la Sédimentologie.

Il reste à signaler enfin le rôle spécifique joué par les anions organiques tels que l'acide acétique, c'est-à-dire par les réactifs chimiques dont la présence est indépendante des facteurs atmosphériques et météoriques, alors qu'elle résulte, du moins si l'on considère les choses en général, de la mise en œuvre de processus essentiellement biologiques. Malheureusement, il n'a pas été possible, dans le cadre un peu réduit de cet essai, d'observer l'aspect minéralogique des altérations. Cependant, l'évolution chimique globale a encore été très nette : elle s'est traduite par la solubilisation et l'évacuation de *tous* les éléments constituant les matériaux initiaux, ce qui correspond à la dynamique habituelle des processus de tendance PODZOLIQUE. L'acide acétique a été ainsi le seul des agents d'altération utilisés au cours de ce travail à avoir complètement modifié la nature des phénomènes expérimentaux.

La **Ferrallitisation** représenterait donc un type de processus lié essentiellement à une géochimie *minérale* (Géochimie *sensu stricto*), alors que la **Podzolisation** serait beaucoup plus sous la dépendance d'une géochimie *organique*, c'est-à-dire d'une géochimie influencée avant tout par le développement de phénomènes biologiques (Biogéochimie de VERNADSKY).

***

En conclusion, les divers résultats obtenus au cours de ce travail expérimental ont été d'une façon générale assez significatifs, tant par la netteté des réactions qui ont accompagné les changements de conditions que du fait des différences enregistrées lors des déterminations analytiques. Certes, ils ne constituent encore que quelques points de repère dans la recherche des différentes « lois d'action » relatives aux processus d'altération. Cependant, comme ils ont démontré l'efficacité de la méthode expérimentale dans l'étude de ce genre de problème, ils ont indiqué, par là même, la voie à suivre à l'avenir pour compléter ces premières données et développer ainsi l'ensemble de nos connaissances se rapportant aux phénomènes de la Géochimie exogène.

ANNEXE I

MÉTHODES D'ÉTUDES DES MATÉRIAUX

1) DÉTERMINATION DE LA DENSITÉ APPARENTE

L'évaluation de la densité apparente d'un fragment de roche poreuse nécessite la mesure de son volume apparent et la détermination du poids de l'échantillon.

Le volume a été évalué à l'aide du Voluménomètre AMSLER (type VM9) qui est souvent utilisé en Pédologie pour l'étude des mottes de terre. Il se compose d'un réservoir cylindrique en acier, fermé dans sa partie supérieure par un bouchon surmonté d'un tube de verre ; un index placé sur ce tube permet de suivre la position du liquide qui a été disposé dans l'appareil. A la partie inférieure du réservoir, est fixé latéralement un cylindre horizontal dans lequel se meut un piston plongeur, commandé par une vis micrométrique dont le tambour est gradué en centimètres cubes.

L'échantillon utilisé peut avoir une forme quelconque ; il suffit qu'il trouve sa place dans le réservoir.

Quant au liquide retenu, il s'agit toujours de *mercure ;* ce corps en effet est caractérisé par une très grande tension superficielle (elle est de 487 dynes/cm dans l'air à 15°C, alors que celle de l'eau pour les mêmes conditions est de 73,5 dynes/cm) qui l'empêche de pénétrer dans les pores fins du matériel ; il doit cependant être très propre : la présence de la moindre impureté en effet abaisse très nettement sa tension superficielle ce qui rend la méthode beaucoup moins sensible.

En utilisant cet appareil, le volume apparent est obtenu très aisément par simple différence entre la valeur de référence (1re mesure — mercure seul) et la valeur donnée après avoir disposé l'échantillon au sein du liquide (2e mesure).

On a finalement :

$$Da = \frac{P}{V_1 - V_2}$$

2) ANALYSE GRANULOMÉTRIQUE

Les procédés classiques d'analyse granulométrique par sédimentation (méthode avec décantations successives ou méthode Pipette de Robinson) ou par densimétrie, en utilisant les protocoles habituels conviennent peu, dès qu'on se trouve en présence de très petits échantillons (de l'ordre de 500 mg), ce qui généralement était le cas au cours de cette étude. L'analyse granulométrique a donc été réalisée en employant une microtechnique, qui est une adaptation de la méthode par décantations successives réalisée par L. LOCUSSOL au Laboratoire des Sols (C. N. R. A.) — [L. LOCUSSOL (1954) : Analyse granulométrique sur petits échantillons — Bulletin A. F. E. S. — n° 59 ; p. 229-233] : La dispersion (s'il y a lieu) et la sédimentation sont effectuées dans des tubes cylindriques de centrifugeuse [Volume = 100 cm³ — diamètre intérieur = 4 cm] qu'on remplit jusqu'à une hauteur de 7 centimètres ; la récupération des fractions fines [Argile = $\varnothing < 2\,\mu$ et Limon = $2\,\mu < \varnothing < 20\,\mu$] est alors obtenue par siphonages répétés, après des temps de sédimentation correspondant à une chute verticale de 6 centimètres [4 h 48 mn pour l'argile — 2 mn 53 sec pour les limons]. Les particules plus grosses [$\varnothing > 20\,\mu$] sont séparées ensuite par tamisage à sec en 2 fractions : [$20\,\mu < \varnothing < 100\,\mu$] et [$\varnothing > 100\,\mu$] sur tamis AFNOR n° 21 (dimension des mailles : 0,1 mm).

3) Mesure de la susceptibilité magnétique

Si un échantillon de roche de volume V et de masse *m* est placé dans un champ magnétique uniforme H, il acquiert un moment magnétique M dont la valeur est donnée par la relation :

$$M = K \cdot V \cdot H$$

K est appelé la susceptibilité magnétique *vraie* :

$$K = \frac{1}{V} \cdot \frac{M}{H}$$

La grandeur χ représentée par la relation

$$\chi = \frac{1}{m} \cdot \frac{M}{H}$$

est désignée alors sous le nom de coefficient d'aimantation ou susceptibilité magnétique *massique*. C'est elle qui est habituellement évaluée pour caractériser les propriétés magnétiques des matériaux; elle est exprimée en 10^{-6} unités électromagnétiques C. G. S. par gramme. [cf. E. Le Borgne (1955) : Sur la susceptibilité magnétique du Sol — 81 p. *Thèse* Paris].

Pour déterminer χ, il faut donc évaluer le moment magnétique M ; il existe pour cela plusieurs méthodes (*op. cit* — p. 12-16). Mais, lorsqu'on a affaire à de très petits échantillons (ce qui était le cas ici), on utilise généralement la balance de Curie ; on évalue alors M, en mesurant la force subie par l'échantillon placé dans un champ magnétique non uniforme. Les déterminations ont été réalisées à l'aide de cette méthode par E. Le Borgne, physicien à l'Institut Physique du Globe de l'Université de Paris ; la précision des mesures est de l'ordre de 5 p. 100.

4) Examen par diffraction des rayons X

La plupart des diagrammes ont été réalisés au Laboratoire de l'O. R. S. T. O. M. — Bondy (Service M. Pinta) à l'aide du diffractomètre de la Compagnie Générale de Radiologie (monochromateur à focalisation — compteur semi-proportionnel — montage par réflexion). L'appareil a été utilisé, soit avec une anticathode de cuivre (K_{α_1} = 1,5405 Å), soit *le plus souvent* avec une anticathode de cobalt (K_{α_1} = 1,7889 Å) ; tension de l'anode = 5 kV — intensité du tube = 13 milliampères dans le cas de l'anticathode de cobalt. La rotation du goniomètre se faisait à la vitesse de 3 minutes par degré. Enfin, l'enregistrement graphique était effectué sur Enregistreur MECI type Speedomax ; sensibilité = 1 millivolt (— 500 à + 500) pour 25 centimètres.

Les spectres de références qui ont servi à l'identification des minéraux ont été extraits des ouvrages classiques :

— G. Brown (1961) : The X-ray identification and crystal structures of Clay Minerals — Mineralogical Society — Londres.

— Cumulative alphabetical and grouped mineral index of X-ray diffraction data — American Society for testing materials (1954).

— C. T. des Assuncao et J. Garrido (1953) : Tables pour la détermination des minéraux au moyen des rayons X — Bulletin du Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences — Lisbonne.

Les spectres les plus importants ont d'ailleurs été reproduits dans le texte au fur et à mesure de l'étude :

— Tableau 16 (p. 130) : Gibbsite — Bayérite — Boehmite — Goethite.

— Tableau 73 (p. 269) : Saponite — Calcite — Aragonite.

— Tableau 83 (p. 287) : Gypse — Hémihydrate — Anhydrite.

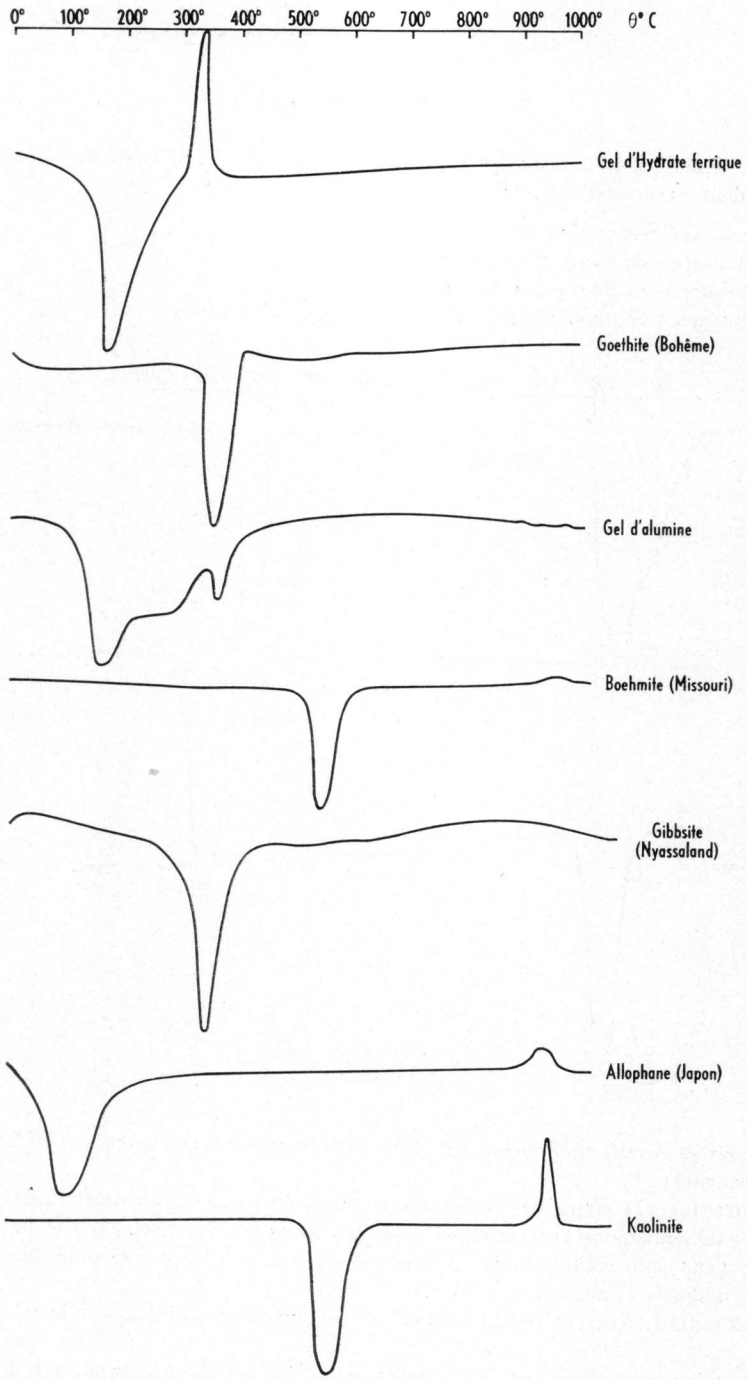

0° 100° 200° 300° 400° 500° 600° 700° 800° 900° 1000° θ° C
Gel d'Hydrate ferrique
Goethite (Bohême)
Gel d'alumine
Boehmite (Missouri)
Gibbsite
(Nyassaland)
Allophane (Japon)
Kaolinite

FIG. 61

5) Utilisation des méthodes thermiques

Analyse thermique différentielle

Elle a été réalisée à l'aide du dispositif mis au point à l'O. R. S. T. O. M. — Bondy (Service M. Pinta) dont les caractéristiques principales sont :

— montage vertical du four
— utilisation du couple chromel-alumel
— Vitesse de chauffe = 900°/heure
— Enregistreur graphique MECI, type Speedomax (vide supra)

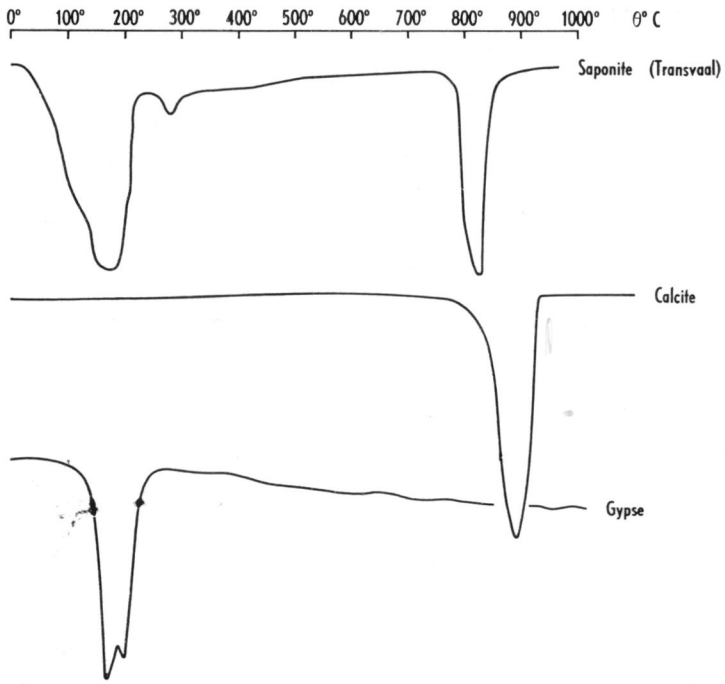


Fig. 62

Les courbes de références qui ont servi pour l'identification des minéraux ont été fournies par les ouvrages suivants :

— J. Orcel (1935) : L'emploi de l'analyse thermique différentielle dans la détermination des constituants des argiles, latérites et bauxites — Cong. Int. Mines et Géol. Appl. Paris — I ; p. 359-373.
— S. Caillère et S. Hénin (1947) : Application de l'analyse thermique différentielle à l'étude des argiles des sols — Ann. agron. p. 23-72.
— R. C. Mackenzie (1957) : The differential thermal investigation of clays — Mineralogical society ; Londres.

Un certain nombre de courbes, parmi celles qui ont été les plus utilisées au cours de l'étude, sont reproduites dans les figures 61 et 62. [d'après R. C. Mackenzie (1957)] et dans la figure 63 [Acétates Prolabo]

Thermogravimétrie

L'analyse thermopondérale a été effectuée au Laboratoire des Sols (C. N. R. A. Versailles) à l'aide de la balance de CHEVENARD construite par ADAMEL. La vitesse de chauffe habituelle était de 150°/heure ; quant à l'enregistrement, il se faisait à l'aide de la méthode photographique.

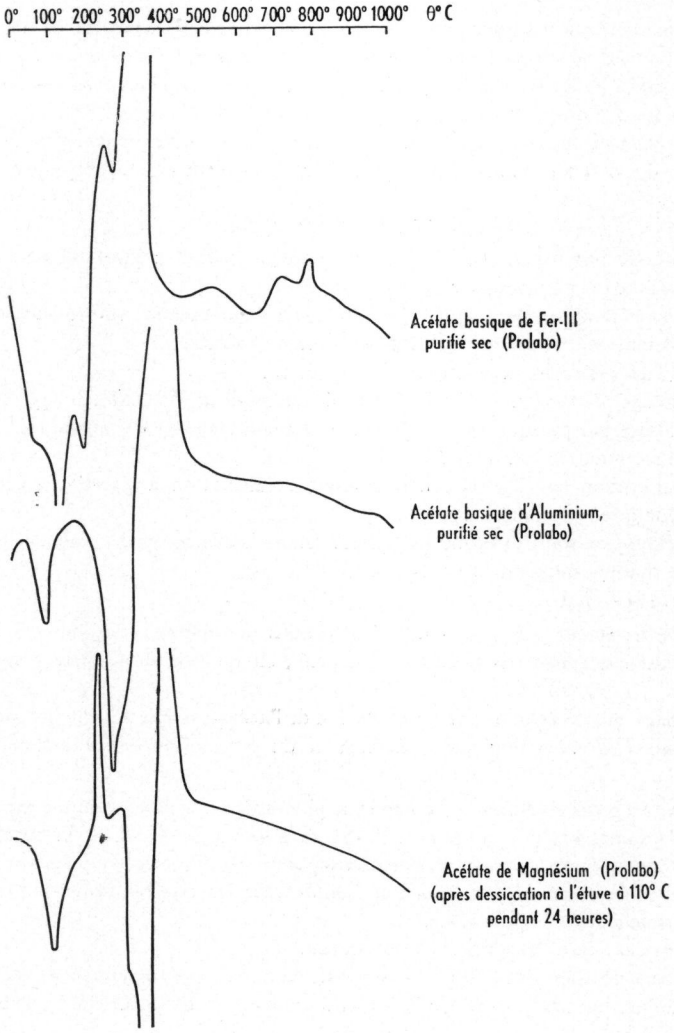


FIG. 63

6) EXAMEN EN MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE

Il a été effectué régulièrement sur les produits qui apparaissaient amorphes lors de la diffraction des rayons X. La méthode a donc été utilisée principalement pour l'étude des lessivats d'accumulation obtenus au cours des expériences d'altération à l'eau pure.

Les premières observations ont été réalisées au laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne par Mme OBERLIN qui nous a fait profiter de sa grande compétence. Par suite, l'examen a été poursuivi avec le microscope RCA EMU 3B (tension : 100 kilovolts) du C. N. R. A. (Versailles). Les échantillons

étaient la plupart du temps disposés simplement sur film de carbone ; dans quelque cas, pourtant, un ombrage au chrome a été réalisé (métallisation sous vide et sous un angle rasant) sur la préparation, afin de mieux préciser le contour de certaines particules.

7) Analyse chimique

Elle a toujours été effectuée sur produits *calcinés*, généralement après leur étude thermopondérale (1 050°C). La méthode utilisée a été celle mise au point par M. Patureau au Laboratoire d'Analyse des Roches du C. N. R. S. [cf. aussi A. W. Groves (1951) : Silicate analysis — George Allen — Londres] — La somme des différents éléments, mis sous forme d'oxydes (SiO_2, Al_2O_3, FeO...), doit être approximativement de 100 ; elle a été dans tous les cas ramenée à 100 de façon que les résultats, obtenus à partir des divers produits d'une même altération, soient systématiquement comparables.

A. — Éléments Majeurs

Silice : méthode par fusion alcaline au carbonate de sodium ; insolubilisation en présence d'HCl 1/1 ; volatilisation par attaque sulfofluorhydrique.

Hydroxydes : évaluation totale après précipitation à l'ammoniaque en présence de bleu de bromothymol et calcination ; récupération par dissolution avec $KHSO_4$.

- Fe_2O_3 et TiO_2 : dosage gravimétrique au Cupferron.
- TiO_2 : dosage colorimétrique à l'eau oxygénée (Méthode de Weller).
- P_2O_5 : dosage par précipitation à l'état de phosphomolybdate d'ammonium.
- Al_2O_3 : détermination par différence.

CaO : précipitation par l'oxalate d'ammonium ; calcination à 450°C ; transformation au bain de sable en sulfate ; calcination à 900°C.

MgO : précipitation sous forme de phosphate ammoniacomagnésien ; calcination à 900°C et pesée à l'état de pyrophosphate de magnésium.

Alcalins : Na_2O — K_2O.

a) *Pour les roches saines* (cas des échantillons normaux) : Attaque de Lawrence — Smith ; récupération des chlorures alcalins et calciques ; élimination de Ca par précipitation avec $(NH_4)_2CO_3$.

- Na : dosage gravimétrique par précipitation de l'acétate triple d'uranyle, zinc et sodium.
- K : dosage gravimétrique par précipitation du perchlorate de potassium en présence d'alcool absolu.

b) *Pour les petits échantillons :* dosage par photométrie de flamme après attaque nitrique. Utilisation de l'appareil mis au point par M. Pinta au Laboratoire O. R. S. T. O. M. — Bondy ; les raies Na et K sont séparées par filtre et mesurées par cellule photoélectrique à couches d'arrêt.

Fer ferreux : utilisation de la méthode de Cooke à l'acide fluorhydrique — Dosage volumétrique par le permanganate de potassium.

CO_2 *:* Détermination à l'alcalimètre Schroetter.

S total : Fusion alcaline (Na_2CO_3) en présence de chlorate de potassium — Dissolution à l'eau chlorhydrique du produit fondu — Précipitation des sulfates par le chlorure de baryum.

B. — Microéléments

Un certain nombre de microéléments ont été dosés par spectrographie au Laboratoire de M. Pinta (Spectrographe Hilger, type Littrow — source : arc continu — 9 ampères). Les méthodes semiquantitatives utilisées ont été indiquées récemment par l'auteur dans l'ouvrage ci-après : M. Pinta (1962) : Recherches et dosages des éléments traces — 726 p. — Dunod — Paris ; suivant la sensibilité, on a été ainsi amené à employer la technique de comparaison de raies (*op. cit.* p. 382) ou la technique de comparaison de caractéristiques (*op. cit.* p. 388).

ANNEXE II

DÉTERMINATION DES CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX D'ALTÉRATION

[R. PIOGER : Mémento de chimie-physique des eaux (1955)
— C. D. HODGMAN : Handbook of Chemistry and Physics (1955).]

D'après la loi de HENRY, la quantité d'un gaz dissous dans l'eau est proportionnelle à la pression de ce gaz au sein de l'atmosphère qui est en contact avec l'eau.

1) Si la pression du gaz dans l'atmosphère correspond à la pression normale $P_0 = 1$ atm = 760 mm Hg, le volume de gaz dissous dans un litre d'eau à 0°C est appellé le *Coefficient d'absorption* α du gaz. Pour obtenir le poids de gaz dissous en mg/litre d'eau, il suffit de multiplier le nombre de centimètres cubes dissous dans un litre d'eau par le poids en milligrammes d'*un* centimètre cube de gaz à 0°C (K).

On a ainsi :

$$M\ (mg/l) = \alpha\ cm^3 \times K \qquad (1)$$

Valeurs de K pour différents Gaz

Gaz	O_2	N_2	CO_2	H_2S
K	1,429	1,250	1,927	1,190

A d'autres températures, le coefficient α est modifié en application de la loi de GAY-LUSSAC, sa variation en fonction de la température est donnée dans les tables de constantes.

2) Si la pression P du gaz dans l'atmosphère est différente de la pression normale P_0, les valeurs de α sont affectées du paramètre $\frac{P}{P_0}$. On a alors :

$$M'\ (mg/l) = [\alpha_{cm_3} \times K] \cdot \frac{P}{P_0} \qquad (2)$$

3) Enfin, si l'air est à une pression P_1 différente de la normale P_0, la véritable pression du gaz sur la solution aqueuse sera égale à $\frac{P}{P_0} \times \frac{P_1}{P_0}$ et la teneur en gaz dissous :

$$M''\ (mg/l) = [\alpha_{cm_3} \times K] \cdot \frac{P}{P_0} \times \frac{P_1}{P_0}$$

Exemples d'évaluation

a) *Cas des Soxhlets en atmosphère gazeuse uniforme* (CO_2 — H_2S).

Exemple de calcul pour H_2S : Il faut évaluer la quantité d'hydrogène sulfuré dissous dans l'eau de condensation du Soxhlet, qui se trouve à une température de 70°C.

On a :

— pression de l'atmosphère dans l'appareil = 760 mm
— pression de la vapeur saturante de l'eau à 70°C = 230 mm
— pression réelle de l'hydrogène sulfuré = 530 mm
avec K = 1,190 et $\alpha_{[70°C]}$ = 1,022 cm³

d'où, d'après (2)

$$M_{H_2S}\,(mg/l) = 1022 \times 1{,}19 \times \frac{530}{760}$$

soit 840 *mg*/l

b) *Cas des Soxhlets normaux* (Air).

Exemple de calcul de la quantité d'oxygène dissous dans l'eau de condensation à 70°C. (archétype expérimental) :

On a ici :

— pression de l'atmosphère dans l'appareil = 760 mm
— pression de la vapeur saturante de l'eau à 70 °C = 230 mm
— pression réelle de l'air = 530 mm
— pression normale de l'oxygène dans l'air :

$$760 \times \frac{21}{100} = 160 \text{ mm}$$

avec K = 1,429 et $\alpha_{[70°C]}$ = 18,3 cm³

d'où, d'après (3)

$$M_{O_2}\,(mg/l) = 18{,}3 \times 1{,}429 \times \frac{160}{760} \times \frac{530}{760}$$

$$= 3{,}8\ mg/l$$

NOTA : On évalue de la même façon la teneur en N_2 et en CO_2 de l'eau des Soxhlets aérés et ceci pour les différentes températures des expériences.

ANNEXE III

CONSTRUCTION DES ABAQUES HYDROTHERMIQUES

Les « abaques hydrothermiques » [G. EUVERTE (1959)] constituent un mode de représentation graphique commode pour caractériser les climats (vrais ou artificiels) sur le plan des 2 principaux facteurs : chaleur et humidité. On sait en effet qu'à la surface du Globe, l'évapotranspiration augmente selon une progression exponentielle lorsque la température croît arithmétiquement. En moyenne, elle double pour chaque accroissement de la température mensuelle de 6°C ; elle est ainsi de 17,5 mm par exemple à 8°C, 35 mm à 14 °C ; 70 mm à 20°C, 140 mm à 26°C...

Le principe de la construction de l'abaque consiste à mettre en parallèle sur un *même* graphique, les échelles correspondantes de température et d'évapotranspiration en adoptant une graduation arithmétique pour la première et logarithmique pour la seconde. Il suffit alors de tracer les courbes de variations mensuelles de la température et de la pluviosité pour avoir une représentation relativement simple du climat considéré.

Trois cas peuvent se présenter :

1) Si les courbes se superposent exactement, les besoins en eau sont satisfaits $\left(\frac{P}{E} = 1\right)$; *mais il n'y a aucun drainage.*

2) Si la courbe des températures passe au-dessus de la courbe pluviométrique, la période est déficitaire en eau $\left(\frac{P}{E} < 1\right)$; c'est ce qu'on appelle une période *sèche.*

3) Si la courbe de la pluviosité est au-dessus de celle des températures, la période correspondante est excédentaire $\left(\frac{P}{E} > 1$ — saison *humide*$\right)$; non seulement les besoins en eau sont assurés **mais il y a en outre drainage** ($Dr = P - E$).

L'examen du graphique permet ainsi de distinguer rapidement les climats excédentaires avec drainage permanent, des climats continuellement déficitaires (absence complète de drainage) et même des climats intermédiaires avec alternance de saisons sèche et humide. Si on le désire, on peut ensuite préciser les caractères généraux du milieu en déterminant par exemple la durée de la saison sèche ou encore l'intensité de l'excédent ou du déficit hydrique mensuel $\left(\text{valeur du rapport } \frac{P}{E}\right)$.

***

L'utilisation de l'abaque hydrothermique présente un grand intérêt sur le plan **pédogénétique.** En effet son étude met parfaitement en évidence les climats ou saisons *humides* (3e cas) qui sont les seuls en réalité à être spécialement **actifs** en ce qui concerne l'évolution des sols, par suite d'un *lessivage* effectif. De ce point de vue, les conditions réalisées au cours des recherches expérimentales (figure 4 ; p. 43) correspondent bien à des climats chauds et humides particulièrement agressifs.

ANNEXE IV

GLOSSAIRE

La définition des paramètres et termes nouveaux
a été indiquée en utilisant le signe (*)

Accumulation absolue [J. d'Hoore (1954)]. — Enrichissement d'un horizon par *apport* de substances venant de l'extérieur.

Accumulation relative [J. d'Hoore (1954)]. — Enrichissement d'un horizon en un élément bien déterminé par suite de l'*exportation* des autres éléments constituant originellement le niveau.

Allitisation [H. Harrassowitz (1926)]. — Processus d'altération des aluminosilicates dans les couches superficielles aboutissant à l'élimination totale de la silice originelle et à l'individualisation d'hydrates d'alumine ; la décomposition est dite alors « allitique ».

Allogène ou allochtone — Qui provient d'ailleurs.

***Altération « atmosphérique ».** — Décomposition expérimentale en milieu humide et au contact d'une atmosphère *gazeuse*.

***Altération « phréatique ».** — Décomposition expérimentale en milieu noyé (imprégnation totale) comme dans le cas d'une nappe aquifère.

Authigène (mineral) [Kalkowsky (1880)]. — Minéral secondaire formé *in situ* dans une roche.

Bases. — Synonyme de cations basiques (voir ce terme).

Bauxite. — Roche constituée essentiellement par des Hydroxydes d'aluminium, auxquels peuvent être associés des Hydrates de fer et de la Kaolinite. Elle est en général suffisamment riche en alumine pour servir de minerai d'aluminium.

Biostasie [H. Erhart (1956)]. — Période *calme* de l'histoire de la Terre au cours de laquelle les phénomènes pédogénétiques ont pu jouer intensément ; les sédiments correspondant à de telles époques ont été alors essentiellement d'origine *chimique*.

Cations amphotériques [V. M. Goldsmidt (1937)]. — Ce sont les cations qui peuvent se trouver dans le milieu, soit à l'état d'ions libres, soit à l'état d'hydroxydes insolubles suivant la valeur du pH ; on peut citer Al, Fe^{III}, Cr, Ti...

Cations basiques — Ce sont les cations, tels que Na, K, Ca et Mg, à caractère alcalin nettement accusé et dont les composés chimiques sont de ce fait essentiellement solubles dans la gamme naturelle de pH.

Cations compensateurs (de structure). — Ce sont les cations de gros diamètre qui dans la structure des minéraux silicatés sont situés à l'extérieur des charpentes constituées par l'assemblage des polyèdres d'anions (tétraédres — octaèdres) ; les 3 principaux sont Na, K et Ca.

Cations octaédriques. — Ce sont les cations qui ont, au cours de la cristallisation, tendance généralement à se disposer à l'intérieur de cavités octaèdriques caractérisant certains empilements d'anions [oxygène ou oxhydrile]. C'est le cas d'Al, Fe^{III} (dioctaédriques) et de Mg, Fe^{III}, Co, Ni, Mn^{II}... (trioctaédriques).

Climax (pédologique). [Terme dû à F. E. Cléments (1916) — appliqué à l'origine au tapis végétal ; étendu au sol]. — Échelon *le plus stable* d'une évolution sous un climat donné.

Diagenèse [Terme crée par C. von Gumbel (1888)]. — Processus *secondaire* qui provoque la transformation d'un certain minéral exogène (voir ce mot) en un autre minéral exogène. La diagenèse peut ainsi être d'origine climatique, lorsqu'elle est provoquée par l'action prolongée des agents météoriques.

Drainage climatique. — C'est la hauteur théorique de la lame d'eau (déterminée à l'aide de formules faisant intervenir les seuls facteurs climatiques et en particulier la pluviométrie et la température), qui en moyenne percolerait annuellement à travers un sol donné (drainage calculé) ; cette valeur est souvent très voisine du drainage annuel observé.

***Éluviat.** — Fraction de la roche *altérée* qui s'est maintenue sur place au cours de la décomposition ; elle est constituée essentiellement par les minéraux de néoformation qui, ainsi, sont dits « éluviaux ».

Endogène (roche ou minéral). — Matériel engendré dans des conditions de pression et de température nettement plus élevées que celles qui règnent habituellement à la surface du Globe (couches profondes) ; les roches éruptives et cristallophylliennes relèvent de cette catégorie génétique.

Endoréique (bassin) [E. de Martonne (1926)]. — Bassin d'accumulation continental sans débouché sur la mer (région d'écoulement intérieur).

Euxinique (milieu). — Milieu sédimentologique caractérisé par une forte teneur en hydrogène sulfuré ; généralement, ce gaz est produit lors de la fermentation bactérienne des matières organiques accumulées.

Évaporites. — Composés *salins* cristallisés, qui se déposent lorsque la concentration des eaux-mères atteint une valeur correspondant à la saturation. A la surface du Globe, cette valeur est aisément obtenue dans les bassins des régions arides où l'évaporation climatique est toujours très intense (d'où le nom).

Exogène (roche ou minéral). — Matériel engendré dans les conditions de la surface du Globe ; les roches sédimentaires par exemple relèvent de cette catégorie génétique (opposé à primaire — voir ce terme).

Exoréique (région) [E. de Martonne (1926)]. — Région où les écoulements se font vers l'extérieur et aboutissent ainsi jusque dans les dépressions marines.

Ferrallitisation [G. W. Robinson (1949)] — LATÉRITISATION. — « Processus d'altération superficielle de toute roche silicatée alumineuse caractérisé par l'entraînement des alcalins, alcalino-terreux et de la silice et par la formation sur place d'oxydes et d'hydrates d'alumine, de fer et de titane. » [A. Lacroix (1923)]. — Les phénomènes d'allitisation et de ferruginisation (voir ces termes) sont alors simultanés.

Ferruginisation. — Processus d'altération superficielle des silicates ferromagnésiens aboutissant au *maintien* « in situ » du fer à l'état ferrique et à son individualisation sous forme d'hydrates plus ou moins cristallisés.

***Ferrisation.** — Processus qui se développe, lorsqu'une plus ou moins grande quantité de fer *déplacé* en solution est brutalement insolubilisée à l'état d'hydrates ferriques en arrivant dans le milieu d'accumulation.

Gleyification (du mot russe « Gley » d'origine dialectique qui signifie Glaise). — Ce terme recouvre l'ensemble des réactions d'oxydoréduction qui caractérisent les milieux pédologiques *noyés* (par saturation du sol) et nettement anaérobies.

Hydrogéniques (minéraux) [A. W. Grabau (1904)]. — Minéraux exogènes formés en milieu *aqueux* (bassins sédimentaires) grâce à la mise en œuvre de réactions de précipitations d'origine physico-chimique ou biochimique.

***Hydrolysat.** — Fraction de la roche initiale qui a été entièrement décomposée sous l'action de l'eau (hydrolyse).

Hydrolyse des silicates. — Décomposition chimique due à l'attaque des édifices silicatés par les ions H^+ et OH^- de l'eau.

Hydromorphie. — Ensemble des caractères pédologiques montrant l'influence prédominante de l'eau saturante sur l'évolution du profil ; la gleyification (voir ce terme) est en général une des conséquences de l'hydromorphie.

Illite. — Terme général pour désigner les argiles *micacées* (2 couches de silice — équidistance stable à 10 Å) lorsqu'elles sont *di*octaédriques — type : $[Si_{4-x}Al_x]O_{10}Al_2(OH)_2K_x$.

***Illitisation.** — Cas particulier de la phyllitisation et de la siallitisation (voir ces termes) qui aboutit à l'apparition généralisée d'Illite dans les roches en voie d'altération.

Intrazonal (processus) (voir zonalité).

K_i [H. Harrassowitz (1926)] — paramètre moléculaire représentant le rapport $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ dans le Reliquat d'altération ; K_i est donc égal à $\frac{SiO_2 \text{ pondéral (\%)}}{Al_2O_3 \text{ pondéral (\%)}} \times 1{,}7$.

***L** — Paramètre moléculaire représentant le rapport $\frac{SiO_2}{Na_2O + K_2O + CaO + MgO} = \frac{SiO_2}{\text{Bases}}$ dans le lessivat d'altération (expériences) ou les eaux de drainage (milieu naturel).

Landschaft [B. B. Polynov (1945)]. — Région homogène de la surface du Globe où les conditions réglant l'évolution des divers éléments chimiques sont identiques.

Latéritisation (voir Ferrallitisation).

Lessivage pédologique. — Ce terme évoque essentiellement le déplacement des constituants du sol doués de propriétés colloïdales (argile — humus), qui affecte dans certaines conditions (dispersion) les horizons supérieurs des profils. Il est cependant assez ambigu car le mot de Lessivage est couramment utilisé pour traduire, par exemple, l'évacuation en solution des divers éléments chimiques constituant le milieu ; c'est pourquoi F. W. Friedland (1958) a proposé de désigner le seul phénomène d'entraînement des particules colloïdales du sol par le terme particulier d'ILLIMÉRISATION.

***Lessivat d'altération.** — C'est la fraction de la roche décomposée qui est éliminée avec les eaux de lessivage. Il représente donc le contenu des solutions de drainage.

***Lessivat d'accumulation.** — C'est l'ensemble obtenu par concentration progressive des eaux de lessivage.

Météoriques (agents). — Synonyme d'agents climatiques.

Minéralisation. — C'est la transformation complète des matières organiques (résidus végétaux) en substances gazeuses (CO_2, H_2O...) ce qui libère en même temps les composés minéraux constituant généralement les cendres (phosphates — sulfates...)

***N** — Indice géochimique synthétique, qui est le rapport des paramètres L et R ; $\left[\frac{L}{R}\right]$ (voir ces termes

Néogenèse. — (ou néoformation) — Synthèse complète « de novo » [G. Millot (1961)] d'un minéral exogène à partir d'éléments provenant plus ou moins directement de la décomposition de minéraux endogènes.

Paraclimax (pédologique) (voir auparavant climax). — Échelon suffisamment stable de l'évolution géochimique pour qu'il apparaisse à l'échelle de temps pédologique comme le véritable climax ; en réalité, il vaudrait mieux parler de « pseudoclimax ».

Paragenèse [A. Breithaupt (1849)]. — Concept qui traduit le fait que 2 ou plusieurs minéraux peuvent être engendrés dans le même milieu lors de la mise en œuvre d'un processus géochimique bien déterminé.

***Phyllitisation.** — Processus de décomposition chimique qui transforme les silicates primaires en minéraux argileux à structure feuilletée (Phyllosilicates) ; il recouvre donc la siallitisation et la simatisation (voir ces termes).

Podzolisation [V. V. Dokoutchaev (1879)]. — Processus d'altération des roches silicatées dans les couches superficielles aboutissant à l'individualisation d'un résidu blanc poudreux, plus ou moins épais, qui est constitué exclusivement de *silice* et dont l'aspect « cendré » est très caractéristique ; d'où le nom du phénomène (en russe, zola : cendre). Sur le plan géochimique, le développement d'un tel processus exige ainsi l'exportation massive de tous les autres éléments contenus initialement dans la roche mère.

Primaire. — Terme qui d'une façon générale signifie matériel de départ ; en réalité, il est le plus souvent synonyme d'endogène (voir ce terme).

***R** — Paramètre moléculaire représentant le rapport $\frac{SiO_2 \text{ combiné}}{Na_2O + K_2O + CaO + MgO}$ dans la roche mère.

***Reliquat** (d'altération) = ZERSATZ [H. Harrassowitz (1962)]. — C'est ce qui reste d'une roche après qu'elle ait subi une altération donnée. Si la décomposition a été totale, on est en présence d'un ensemble de minéraux néogènes, qui résultent de la recombinaison sur place des divers éléments maintenus au cours de l'attaque [Éluviat (voir ce terme)] ; si celle-ci n'a été que partielle, on a alors affaire à un mélange de minéraux néogènes [Éluviat] et de minéraux primaires non décomposés [Résistat (voit ci-dessous)].

***Résistat** (d'altération). — Il est constitué par l'ensemble des minéraux primaires de la roche initiale qui, au moment de l'examen du matériel, n'ont pas encore subi de phénomène d'altération.

Saponite — Smectite (voir ce terme) *tri*octaédrique (donc essentiellement ferromagnésienne) à substitution tétraédrique.

Type : $Si_{4-x}Mg_3O_{10}(OH)_2CE_x$

Siallitisation [H. Harrassowitz (1926)] — Processus d'altération des aluminosilicates dans les couches superficielles aboutissant à la formation d'argiles *alumineuses ;* il recouvre ainsi la kaolinisation, l'illitisation...

***Simatisation.** — Processus de formation d'argiles trioctaédriques, c'est-à-dire généralement magnésiennes ou ferromagnésiennes.

Smectite. — Terme ancien désignant un certain nombre de roches argileuses à propriétés détergentes. Depuis G. Brown (1955), il s'applique à l'ensemble des minéraux argileux à 2 couches de silice 2/1 qui sont doués de propriétés *gonflantes* (équidistance apparente variable) ; la montmorillonite, la stévensite, la bédeillite, la saponite... sont des smectites.

Stévensite. — Smectite *tri*octaédrique (ferromagnésienne) à substitution *octaédrique.*

Type : $Si_4O_{10}Mg_{3-x}(OH)_2CE_{2x}$

Sulphuretum. — Ce terme désigne l'ensemble des milieux (vase ou sol) noyés et imprégnés d'hydrogène sulfuré.

Syngenèse. — Un minéral est syngénétique lorsque sa formation est *contemporaine* de l'individualisation du matériel dans lequel on le trouve.

***Taux de lessivage.** — Quantité totale d'éléments évacués *en solution* au cours de l'altération d'une roche donnée, rapportée à un poids de matériel et à un volume de drainage bien déterminés.

Vadoses (minéraux). — « Minéraux stables dans l'enveloppe thermodynamique superficielle » [W. Vernadsky (1924)].

Zonalité (pédologique) [V. V. Dokoutchaev (1898)]. — Ce concept traduit le fait que l'évolution géochimique superficielle réalisée en un lieu donné ne dépend que des caractéristiques climatiques de la station considérée ; dans ces conditions, à chacune des grandes zones climatiques, qui s'étendent autour du pôle en bandes parallèles à l'Équateur, doit correspondre une véritable zone pédogénétique, c'est-à-dire une zone où les phénomènes d'altération développés à partir des roches les plus diverses aboutissent, lorsque la période est suffisamment longue, à des sols de *même type ;* c'est la zonalité *latitudinale.* Dans les régions de montagne, les différents domaines climatiques qui s'étagent en fonction de l'altitude correspondent de la même façon à des bandes pédogénétiques bien déterminées (zonalité *altitudinale*). On dit ainsi dans les deux cas qu'on est en présence de sols ZONAUX.

Il arrive cependant que l'évolution engendrée en certains points d'une zone soit différente de celle qui caractérise l'ensemble de la zone, par suite de particularités pétrographiques (roche calcaire par exemple) ou hydriques (absence de drainage) ; les sols formés dans de telles conditions sont dits alors INTRAZONAUX.

***Zonation** (pédologique). — La variation des conditions de l'altération et de la néogenèse en fonction de la profondeur d'un profil (variation qui résulte de modifications dans le régime hydrique le long du même profil), conduit à l'individualisation d'une série de niveaux superposés, généralement parallèles à la surface du sol et caractérisés par une composition chimique et minéralogique bien définie. C'est ce qu'on appelle la zonation *verticale* qui naturellement apparait d'autant mieux que les profils sont plus épais.

RÉSUMÉS

CONTRIBUTION TO THE EXPERIMENTAL STUDY OF THE GEOCHEMICAL ALTERATION OF CRISTALLINE ROCKS

The introduction gives a definition of the chemical alteration of rocks under conditions prevailing on the earth's surface, and explains the reasons of the choice of the experimental methods for the study of such processes. The main characteristics of the technique adopted (Soxhlet-Type extraction) are described, reproducing on a small scale the water cycle in nature.

The investigations were conducted in three experimental groups.

In the first group, the extractor was used under the usual conditions, involving a relatively intensive circulation of pure water in contact with air, at a temperature of about 70°C. This was the main type of experiment, subjecting three endogenous rocks (biotite-containing granite, basalt, Volvic lave) to treatments for a period of two years. At the end of the experiments, the global geochemical balance of decomposition, assessed by an isovolumetric calculation, showed :

— total elimination of silica, alkalis and alkaline earths ;

— accumulation of iron in the form of stilpnosiderite and goethite ;

— intermediate behaviour of aluminium which was partially eliminated and partially retained in the form of pure hydroxides such as boehmite (upper level) and gibbsite (lower level).

All these characteristics point to the operation of a lateritic, or even a ferrallitic, process. This was confirmed by systematic comparisons with a number of alterations naturally occurring with the same types of rocks as those used in the experiments.

In the second group of experiments, some reagents such as CO_2, H_2S, CH_3-COOH, were applied under the same conditions of leaching and temperature as in the previous tests, with a view to establishing the role of strictly chemical factors in the processes.

In presence of CO_2 (pH 4) or H_2S (pH 4,5), the alterations resulted in :

— total elimination of silica, alkalis and alkaline earths ;

— marked elimination of iron ;

— almost total accumulation of aluminium in the form of boehmite (upper level) and gibbsite (lower level).

This process does not any longer represent a proper lateritization, but rather a process of allitization (bauxitization).

Leaching-wather from this type of alteration thus results in an alkaline medium rich in Ca, Mg et Fe ; it also leads during the experiment to the genesis of trioctahedral smectites (ferro-magnesian) associated with calcareous products (calcite-aragonite, gypsum-anhydride).

The effect of CH_3COOH (pH 2,5) completely altered the dynamics of alteration : all the elements in the rocks were dissolved, expecially aluminium and iron which followed the migratory phase of decomposition. The elimination of sesquioxides was relatively much higher than that of SiO_2, explaining the relative concentration of silica in the residue of alteration.

The experimental process thus reminds of conditions of podsolization in boreal regions.

In the third group of experiments, the tests with pure water were conducted under lesser leaching and much lower temperatures.

A marked decrease in leaching (nevertheless amounting to 400 cm^3 per day) did not affect the dynamics of alteration in presence of water. The process was still of a ferrallitic nature, with neogenesis of gibbsite.

Decreasing the temperature to 20°C markedly decreased the intensity of decomposition : it resulted in the formation of trioctahedral smectites, with a total absence of ferruginization ; the smectites produced in this case are transitional (indirect allitization).

The last part of the study deals with a general balance of the experimental alteration : geochemical behaviour of the principal elements (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3,MgO) in relation to the hydrodynamic, thermal, physico-chemical and petrographic conditions prevailing in the experiments ; genesis of oxides in the pedological medium ; and formation of smectites associated with carbonates or sulphates of calcium under the conditions of sedimentation. This balance led to a geochemical definition of the main soil-forming processes (allitization, podsolization) and provided a series of indications to certain sediment formations of chemical origin.

Finally, some pedosedimentological correlations are studied, and the general distribution of elements in the course of exogenous geochemical processes is examined.

BEITRAG ZUM EXPERIMENTELLEN STUDIUM DER GEOCHEMISCHEN VERWITTERUNG KRISTALLINEN GESTEINS

Nach einer Definition der chemischen Gesteinsverwitterung auf der Erdoberfläche, werden in der Einleitung die Gründe dargelegt, die zur Wahl der experimentellen Methode zum Studium dieser Erschneinung führten. Dann werden die hauptsächlichsten Merkmale der gewählten Anordnung eingehend erläutert, (Extraktor vom Typus Soxhlet) die auf kleinem Massstabe den Kreislauf des Wassers in der Natur nachahmt.

Die Untersuchungen wurden nach drei Versuchsgruppen geführt.

In der ersten Gruppe wurde der Extraktor unter den gewöhnlichen Bedingungen benutzt : verhältnismässig starke Zirkulation reinen Wassers in Kontakt mit der Luft und unter einer Temperatur von ca 70°C ; dies ist das Urbild der experimentellen Untersuchungen. Drei endogene Gesteine : Granit mit Biotit, Basalt und schlackenartige Lava aus Volvic wurden dieser Behandlung, die 2 Jahre dauerte, unterworfen. Am Ende der Versuche ergibt die globale geochemische Bilanz der Zersetzung, die mittels isovolumetrischer Uberlegungen erstellt wurde,

— eine totale Elimination der Kieselsäure, der Alkali und der Erdalkaliauszüge ;

— eine Totalanhäufung des Eisens in Form von Stilpnosiderit und Goethit ;

— ein Intermediärverhalten des Aluminiums, das teilweise abgeführt und teilweise in Form von reinen Hydroxyden : Boehmit (oberes Niveau) und Gibbsit (unteres Niveau) erhalten blieb.

Die gesamten Charakteristiken zeigen also das Instandsetzen eines lateritischen oder auch ferralitischen Prozesses. Systematische Vergleiche mit einer gewissen Anzahl von natürlichen Verwitterungen, ausgehend von Gesteinen desselben Typus'wie diejenigen des Versuchs, bestätigen übrigens diesen Standpunkt.

In der 2. Versuchsgruppe werden, unter denselben Bedingungen für Auslangung und Temperatur wie im vorhergehenden Versuch, eine gewisse Anzahl von Reagenzien benützt, so CO_2, H_2S, CH_3-COOH, um die Rolle der rein chemischen Faktoren zu bestimmen.

In Gegenwart von Kohlendiosyd (pH = 4) oder Schwefelwasserstoff (pH = 2,5) ist die Verwitterung folgende :

— totale Elimination der Kieselsaure, Alkali und besonders der Erdalkali.

— starke Ausführ des Eisens ;

— fast gänzliche Anhäufung des Aluminiums in Form von Boehmit (oberes Niveau) und Gibbsit (unteres Niveau).

Der hier erzielte Prozess ist im eigentlichen Sinne keine Verwitterung mehr, eher eine Allitisation (Bauxitisation).

Die Konzentration der von dieser Verwitterung stammenden Auslaugwasser führt alsdann zu einem basischen Milieu, reich an Ca, Mg und Fe. Während des Versuchs bilden sich trioktaedrische Smektiten (ferromagnesische), assoziert mit Kalkverbindungen (Kalzit-Aragonit, Gipsanhydrit).

Bei Anwendung von Essigsäure (pH = 2,5) kommt es zu einer vollkommenen Anderung der Verwitterungsdynamik : alle Gesteinselemente, insbesondere Aluminium und Eisen, wurden in der Migrationsphase der Zersetzung aufgelöst. Die Elimination der Sesquioxyde ist übrigens, relativ gesehen, viel wichtiger als diejenige von SiO_2, daher die relative Konzentration der Kieselsäure im Rückstand der Verwitterung.

Der Experimentalprozess erinnert an die Bedingungen der Podsolierung der borealen Gegenden.

In der 3. Gruppe wurden die Versuche mit reinem Wasser ausgeführt (s. 1. Gruppe), aber Auslaugung und Temperatur waren etwas niedriger.

Wird die Auslaugung stark heruntergesetzt (immerhin noch 400 ccm pro Tag) so wird die Verwitterungsdynamik nicht verändert. Der eingeleitete Prozess ist noch ferralitischer Art mit Neubildung von Gibbsit.

Wird die Temperatur auf 20°C heruntergesetzt, so ist die Intensität der Zersetzung bedeutend verringert ; dies führte zur Bildung von trioktaedrischen Smektiten ohne jegliche Eisensteinbildung ; die gebildeten Smektiten wären in diesem Falle nur vorübergehend (indirekte Allitisation).

Der letzte Teil der Arbeit versucht eine Totalbilanz der experimentellen Verwitterung aufzuzeichnen : geochemisches Verhalten der wichtigsten Elemente (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 MgO) in Abhangigkeit der hydrischen, thermischen, physiko-chemischen und petrographischen Bedingungen der Versuche; Entstehung der Oxyde und Hydroxyde in pedologischem Milieu ; Bildung der Smektiten in Verbidung mit Carbonaten oder Calciumsulfaten unter sedimentologischen Bedingungen. Diese Bilanz gestattet andrerseits die geochemische Definition dcr wichtigsten pedogenetischen Prozesse näher zu bestimmen. (Allitisation, Podsolierung) und andrerseits eine Reihe von Hinweisen über gewisse sedimentologische Firmationen chemischen Ursprung beizutragen.

Die Arbeit endet mit dem Studium einiger pedosedimentologischer Korrelationen und mit der Betrachtung der Allgemeinem Verteilung der Elemente während der Erscheinungen der exogenen Geoehemie.

РЕЗЮМЕ

К экспериментальному изучению геохимического выветривания кристаллических пород.

Г. ПЭДРО.

После определения химического выветривания пород на поверхности Земли, общее вступление об'ясняет причины выбора экспериментального метода для изучения явлений этого порядка. Затем, указаны главные характерные особенности выбранного диспозитива (экстрактор типа Сокслетт), который воспроизводит в малом масштабе Цикл влаги в природе.

Следует изложение исследования, которое можно разделить на 3 группы опытов.

— В первой группе экстрактор применялся в обычных для него условиях : сравнительно крупных перемещений влаги в присутствии воздуха и при температуре около 70 °C; это экспериментальный архетип исследования. Три эндогенных породы : гранит содержащий биотит, базальт и лава Вольвика в форме шлака, подверглись обработке длившейся в течении двух лет. По окончании опыта, общий геохимический итог, выветривания, подведенный при помощи сравнения об'емов одного порядка, может быть представлен так :

— полное удаление выделенных щелочных, земельно-щелочных и кремнезема,

— общее накопление железа в форме Стильпносидерита и Гетита

— промежуточное положение аллюминия, часть которого выносится, а часть — остается в форме чистых гидрокисей : Бемит (на верхних уровнях) и Гиббсит (на нижних уровнях).

Сумма характеристик напоминает начало процесса латеритизации или феррилизации. Систематическое сравнение с некоторым количеством примеров природного выветривания пород того-же порядка что и в проделанном опыте, полностью подтверждает такую точку зрения.

— Во второй группе опытов, при тех-же условиях вымывания и температуры что и в пред'идущей, было испытано действие нескольких реактивов : CO_2, H_2S, CH_3COOH, для выяснения роли чисто химических факторов в ходе этих явлений.

— В присутствии углекислоты (pH-4), или сероводорода (pH-2,5), выветривание можно охарактеризовать следующим образом :

— полное удаление кремнезема, щелочных, и особенно, земельно-щелочных,

— вынос крупных количеств железа,

— почти-что интегральное накопление аллюминия в форме Бемита (верхний уровень) и Гиббсита (нижний уровень). Процесс наблюдаемый в этой группе уже больше не является латеритизацией в полном смысле слова, а скорее аллитизацией (Баукситизация).

Концентрация вод вымывания полученных от выветривания этого рода, приводит к получению щелочной среды богатой Кальцием, Магнием и Железом. Она заканчивается, таким образом, в течении опыта возникновением триоктаэдрических железисто-магниевых Смектитов в сообществе с соединениями Кальция (Кальцит — Арагонит; Гипс — Ангидрит).

— И, наконец, применение уксусной кислоты, (pH-2,5) совершенно изменяет динамику выветривания. *Все* элементы породы — растворились, в частности аллюминий и железо исчезающие во время миграционной фазы разрушения. Удаление полутораокислов происходит в размерах сравнительно более крупных, чем удаление SiO_2; отсюда — относительно сильная концентрация кремнезема в остатках выветривания.

Своими условиями этот экспериментальный процесс напоминает значит *подзолизацию* северных краев.

— В третьей группе опытов снова были проведены эксперименты с чистой водой (как в первой группе), но при меньшей интенсивности вымывания, или в условиях менее высокой температуры.

При сильном ослаблении вымывания (которое представляло все-же 400 см³ сутки), динамика выветривания в присутствии воды не изменилась. Полученный процесс носил попрежнему ферралитический характер с неогенезисом Гиббсита.

При понижении температуры до 20 °C интенсивность разрушения заметно сокращается : закончилась она в этом случае формированием триоктаэдрических Смектитов при полном отсутствии железонакопления; полученные таким образом Смектиты являются по всей вероятности — переходными (косвенная Аллитизация).

В последней части данной работы, автор попытался подвести общий итог достигнутого экспериментального выветривания : геохимического поведения главных элементов (SiO_2; Al_2O_3; Fe_2O_3; MgO) в зависимости от водных, термических, физикохимических и петрографических условий опытов; возникновения окисей и гидрокисей в почвенной среде; формирования Смектитов в сообществе с карбонатами или сернокислым кальцием в осадочных условиях. Таким образом, подведение этого итога позволило, с одной стороны, уточнить геохимическое об'яснение главных процессов почвообразования (Аллитизация, Подзолизация), а с другой, дало серию указаний о некоторых осадочных образованиях химического происхождения.

И, работа заканчивается изучением некоторых почво-осадочных корреляций и общего распределения элементов в явлениях экзогенной Геохимии.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ALEXANDER G. B., HESTON W. M., ILER H. K., 1954. The solubility of amorphous silica in water. *Jour Phys. Chem.*, **58**, 453-455.

ALLEN V. T., 1935. Mineral composition and origin of Missouri flint and diaspore clays. *Miss. Geol. Survey*, 58th Biennal Report, 1-24.

ALLEN V. T., 1948. Formation of bauxite from basaltic rocks of Oregon. *Econ. Geol.*, **43**, 619-626.

ALLEN V. T., 1952. Petrographic relations in some typical bauxite and diaspore deposits. *Bull. Soc. Geol., America*, **63**, 649-688.

ALLEN V. T., 1960. Comparison of bauxite deposits of Europe with those in the U. S. A. *XXIe Cong. Int. Géol. Copenhague*, **16**, 230-236.

ANTIPOV-KARATAEV I. N., KADER G. M., 1956. Essai d'une étude expérimentale sur les processus d'hydrolyse des minéraux primaires et sur la formation des minéraux argileux secondaires (en russe). *Ve Conf. sur la Minéralogie expérimentale et technique, Moscou*, 159-165.

ANTIPOV-KARATAEV I. N., TSURUPA I. G., 1961. On forms and conditions of substance migration in the soil profile ; a review of foreign literature. *Soviet Soil Sc.* (Éd. angl. de Pochvovédénié), 815-823.

AOMINE S., YOSHINAGA. N., 1955. Clay minerals of some well drained volcanic ash soils in Japan. *Soil Sc.*, **79**, 349-358.

ARCHAMBAULT J., 1960. Les eaux souterraines de l'Afrique occidentale. *Service de l'Hydraulique de l'A.O.F.*, Dakar, 137 p.

ARRHENIUS G., 1953. Sediment cores from the East Pacific. *Journ. Geol.*, **61**, 385-386.

AUBERT G., 1941. Les sols de la France d'Outre-mer. *Monogr. Minist. Agriculture*, Paris, 90 p.

AUBERT G., HÉNIN S., 1945. Relations entre le drainage, la température et l'évolution des sols. *C. R. Acad. Sc.*, **220**, 330-332.

AUBERT G., 1954. Les sols latéritiques. *Ve Cong. Int. Sc. Sol Léopoldville*, **1**, 103-118.

AUBERT G., 1958. *Cours de Pédologie*, ORSTOM. (Inédit.)

BACHELIER G., 1963. Influence du climat sur les processus pédobiologiques de l'humification et de la déshumification. *Pedobiologia*, **2**, 153-163.

BARON G., 1960. Sur la synthèse de la dolomite.Application au phénomène de la dolomitisation. *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, **15**, 1-68.

BARRÉ M., 1912. Sur quelques carbonates doubles de calcium. *C. R. Acad. Sc.*, **154**, 279-280.

BASTISSE E. M., 1945. Rôle vecteur de divers anions minéraux et organiques dans les phénomènes géochimiques et physiologiques. *Ann. agron.*, **15**, 30-56.

BAVER L. D., SCARSETH H. G., 1930. Subtropical weathering in Alabama as evidenced in the Susquehanna fine sandy loam profile. *Soil Res.*, **2**, 288-307.

BEHRE C. H., 1932. Origin of bauxite deposits. *Econ. Geol.*, **27**, 678-680.

BÉNARD J., 1958. *in* P. PASCAL : *Nouveau Traité de Chimie minérale*. IV. Calcium : Combinaisons avec le Soufre, 407-438 ; Carbonates, 514-532. Masson, Paris.

BÉTRÉMIEUX R., 1951. Étude expérimentale de l'évolution du fer et du manganèse dans les sols. *Ann. agron.*, 193-295.

BIROT P., CAILLÈRE S., HÉNIN S., 1959. Étude des premiers stades de l'altération de quelques roches. *Ann. agron.*, 257-265.

BIROT P., 1959. *Géographie physique de la zone intertropicale*. 244 p., C. D. U., Paris.

BISCHOF G., 1847. *Lehrbuch der chemische und physiche Geologie*. 2 vol., 764 p.

BLANCK E., 1930. *Handbuch der Bodenlehre* — Tome II : Die Verwitterungslehre und ihre klimatologischen Grundlagen — 314 p., Springer-Berlin.

BLOOMFIELD C., 1952. Translocation of iron in podzol formation. *Nature Land.*, 170.

BONIFAS M., 1959. Contribution à l'étude géochimique de l'altération latéritique. *Mémoires Serv. Geol. Alsace-Lorraine* n° 17, 159 p.

BONYTHON C. W., 1956. The salt of lake Eyre, its occurence in Madigan Gulf and its possible origin. *Trans. Roy. Soc. South Australia*, **79**, 66-92.

BOURCART J., 1936. Les pénéplaines du Maroc et du Sahara. *Mélanges off. à E. F. Gauthier*, 1-20.

BOURCART J., 1946. Sur l'altération (dite maladie des pierres) des façades de tuffeau en Touraine et en Anjou. *C. R. Acad. Sc.*, **223**, 290-292.

BOURCART J., 1947. Sur les causes de la pénéplénation du pays du Léon (Finistère). *C. R. Acad. Sc.*, **224**, 1337-1338.

BOURCART J., RICOUR J., 1952. Essai sur les conditions de sédimentation des niveaux salifères du Trias. *XIXe Cong. Int. Geol. Alger*, **13**, 35-47.

BOURCART J., 1957. *L'érosion des continents*. . A. Colin . Paris, 216 p.

BREITHAUPT A., 1849. Paragenesis der Mineralien . Freiberg — d'après J. ORCEL : La métallogénie, in *Aspects actuels de la Minéralogie*, 75e Anniversaire Soc. Fr. Min., 573-597, Masson-Paris.

BRINDLEY G. W., RADOSLOVICH E. W., 1956. X-ray studies of the alteration of soda feldspars. *Proc. 4th Nat. Conf. Clays and Clay Minerals*, 330-336.

BROWN G., 1955. Report on the clay minerals group sub-committee on nomenclature of clay minerals, *Clays Miner. Bull.*, **2**, 294-302.

BROWN G., 1961. *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. Mineralogical Society. London, 544 p.

CAILLÈRE S., HÉNIN S., 1951. Étude de l'alios des Landes. *Ann. agron.*, 296-316.

CAILLÈRE S., BIROT P., HÉNIN S., 1952. Formation d'un minéral argileux par altération expérimentale d'un gabbro. *C. R. Acad. Sc.*, **234**, 2104-2106.

CAILLÈRE S., KRAUT F., 1954. Les gisements de fer du bassin lorrain. *Mém. Muséum Nat. Hist. Nat. Série C*, **4**, 1-192.

CAILLÈRE S., HÉNIN S., ESQUEVIN J., 1955. Synthèse à basse température de quelques minéraux ferrifères (Silicates et Oxydes). *Bull. Soc. Fr. Min.*, **78**, 227-241.

CAILLÈRE S., HÉNIN S., 1956. Les phyllites des minerais de fer sédimentaires et leurs conditions de genèse. *XXe Cong. Int. Geol. Mexico*, Fasc. CIPEA, 9-20.

CAILLÈRE S., HÉNIN S., 1957. Propositions pour normaliser le nomenclature des minéraux argileux. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, **9**, 77-83.

CAILLÈRE S., HÉNIN S., BIROT P., 1957. Sur la formation transitoire de montmorillonite dans certaines altérations latéritiques. *C. R. Acad. Sc.*, **244**, 788-791.

CAILLÈRE S., GATINEAU L., HÉNIN S., 1960. Préparation à basse température d'hématite alumineuse. *C. R. Acad. Sc.*, **250**, 3677-3679.

CAILLÈRE S., KRAUT F., 1960. Les minerais de fer siluriens de la péninsule armoricaine. *XXIe Cong. Int. Geol. Copenhague*, **16**, 171-180.

CAILLÈRE S., HÉNIN S., 1960. Propriétés des ions et conditions de synthèse des minéraux argileux. Cas du fer. *XXIe Cong. Int. Geol. Copenhague*, **24**, 73-79.

CAILLÈRE S., POBÉGUIN Th., 1961. Sur les minéraux ferrifères des bauxites. *C. R. Acad. Sc.*, **253**, 288-290.

CAILLÈRE S., HÉNIN S., 1961. Préparation d'hydroxydes mixtes d'aluminium et de fer. *C. R. Acad. Sc.*, **253**, 690-691.

CAILLÈRE S., HÉNIN S., 1961. Vue d'ensemble sur le problème de la synthèse des minéraux argileux à basse température. *Colloque Int. C.N.R.S.* n° 105, *Genèse et synthèse des argiles*, 31-43.

CAILLÈRE S., POBÉGUIN Th., 1962. Boehmite et diaspore dans une bauxite de Pereille (Ariège). *C. R. Acad Sc.*, **254**, 137-139.

CAMPBELL J. M., 1917. Latérite : its origin, structure and minerals. *Min Mag.*, **27**, 67-77 ; 120-128 ; 171-179 ; 220-229.

CARTON P., 1960. *Météorologie et écologie climatologique tropicales*. 136 p. (Ronéo). ESAAT, Nogent-sur-Marne.

CHATONIER D., 1957. Contribution à l'étude de la minéralisation des eaux en rapport avec la composition chimique du sous-sol, 172 p. *Th.* Clermont-Ferrand. (Chapitre IV en particulier.)

CHARLOT G., 1957. *L'analyse qualitative et les réactions en solution*. Masson, Paris, 365 p.

CHRÉTIEN A., 1955. *Chimie des éléments* A — Groupe II — Éd. Sc. Hermant, Paris, 107 p.

CLARKE F. W., 1924. The data of geochemistry. *U. S. Geol. Survey, Bull* 770, 841 p. Washington.

CLEMENTS F. E., 1916. *Plant sucession. An analysis of the development of vegetation*, Carnegie Inst., Washington, 512 p.

COLLIER D., 1961. Mise au point sur les processus de l'altération des granites en pays tempérés. *Ann. agron.*, **12**, 273-331.

CORRENS C. W., ENGELHARDT W. von, 1938. Neue Untersuchungen über die Verwitterung des Kalifeldspates. *Chemie der Erde*, **12**, 1-22.

CORRENS C. W., 1940. Die chemische Verwitterung der Silikate. *Die Naturwissenschaften*, **28**, 369-376.

CORRENS C. W., 1940. Über die Löslichkeit von Kieselsäure in schwachsauren und alkalischen Lösungen. *Chemie der Erde*, **13**, 92-96.

CORRENS C. W., 1951. La descomposicion quimica de los silicatos en el laboratorio y en el suelo. *Ann. Edaf. Fisiol. Veg.*, **10**, 625-636.

CORRENS C. W., 1952. Zur Geochemie des Eisens. *XXIe Cong. Int. Géol. Alger*, Symposium Gisements de Fer, **2**, 23-27.

CORRENS C. W., 1961. The experimental chemical weathering of silicates. *Clay Minerals Bull*, **4**, 249-265.

CUSHMAN A. S., 1905. Action de l'eau sur les roches pulvérisées. *U .S. Dept. Agric. Bureau Chem.*, Bull 92.

CUSHMAN A. S., 1906. Sur la décomposition des roches par lessivage à l'eau. *Chem. News.*, 50-53.

CUSHMAN A. S., HUBBARD P., 1907. La décomposition des feldspaths par l'eau. *U. S. Dept. Agric. Off. public Roads*, Bull 28.

DAIKUHARA G., 1914. Über die Auflöslichkeit der Bestandteile von Gesteinen und Mineralien in CO_2-haltigem Wasser. *Jahr. Forschritt. Agrikulturchemie*, 38.

DAUBRÉE A., 1857. Recherches expérimentales sur le striage des roches dû au phénomène erratique et sur les décompositions chimiques produites dans les réactions mécaniques. *C. R. Acad. Sc.*, **44**, 997-999.

DAUBRÉE A., 1879. *Études synthétiques de géologie expérimentale*. Dunod, Paris, 828 p.

DEBYSER J., ROUGE P., 1956. Sur l'origine du fer dans les eaux interstitielles des sédiments marins actuels. *C. R. Acad. Sc.*, **243**, 2111-2113.

DEFOSSEZ M., 1958. Contribution à l'étude géologique et hydrogéologique de la boucle du Niger. *Th-. Mem. B. R. G. M*, nº 13, 174 p. (1962).

DEMOLON A., BASTISSE E. M., 1936. Genèse des colloïdes argileux dans l'altération du granite en case lysimétrique. *Ann. agron.*, 1-8.

DEMOLON A., BASTISSE E. M., 1946. Observations sur les premiers stades de l'altération spontanée d'un granite et la genèse des colloïdes argileux. *C. R. Acad. Sc.*, **223**, 115-118.

DOMMERGUES Y., 1962. Contribution à l'étude de la dynamique microbienne des sols en zone semi-aride et en zone tropicale sèche. *Ann. agron.*, **13**, 265-324, 391-468.

DUCHAUFOUR Ph., 1960. *Précis de Pédologie*. Masson, Paris, 438 p.

DUMONT J., 1909. Sur la décomposition chimique des roches. *C. R. Acad. Sc.*, **149**, 1390-1392.

DURUM W. H., HEIDEL S. G., TISON L. J., 1960. World-wide runoff of dissolved solids. *XIIe Ass. Gen. Union int. Geodésie et Geophys. Helsinki*, Commission Surface Waters, 618-628.

EBELMEN H., 1845. Recherches sur les produits de décomposition des espèces minérales de la famille des silicates. *Ann. Mines*, **7**, 3.

EBELMEN H., 1847. Recherches sur la décomposition des roches. *Ann. Mines*, **12**, 627.

EDELMAN C. H., 1950. The isoelectric formation of lateritic soils. *IVe Cong. Int. Sc. Sol, Amsterdam*, **1**, 308-310.

ENGELHARDT W. von, 1939. Versuch über die Verwitterung des Feldspates. *Fortschr. Min. Krist. Petrog.*, **21**, 276.

ERHART H., 1926. L'influence de l'origine géologique et des facteurs extérieurs sur la formation et la valeur culturale des terres latéritiques de l'Est de Madagascar . 112 p. *Th.* Larose . Paris.

ERHART H., 1943. Sur la nature et l'origine des sols du Delta central nigérien. *C. R. Acad. Sc.*, **217**, 379-381.

ERHART H., 1953. Sur la nature minéralogique et la genèse des sédiments de la cuvette tchadienne. *C. R. Acad. Sc.*, **237**, 401-403.

ERHART H., 1956. *La genèse des sols en tant que phénomène géologique*. Coll. Évolution des Sciences, nº 8, Masson, Paris, 90 p.

ERHART H., 1963. Sur le cycle de la silice hydratée dans la biosphère. *C. R. Acad. Sc.*, **256**, 3731-3734.

ESTIVAL J., SCHNEEGANS D., 1935. Sur les gisements de soufre natif des bassins oligocènes du Midi de la France. *Cong. Int. Mines et Géol. Appl. Paris*, **1**, 341-349.

EUVERTE G., 1959. *Les climats et l'agriculture*, P. U. F., Paris, 122 p.

EVANS R. C., 1954. *Chimie et structure cristalline*. (Éd. française.) Dunod, Paris, 330 p.

FAIVRE R., 1946. Recherches des conditions physicochimiques de précipitation des trois formes cristallines de CO_3Ca préparé par double décomposition du Cl_2Ca et du CO_3Na_2. *C. R. Acad. Sc.*, **222**, 140-141. Voir aussi FAIVRE R., CHAUDRON G., 1947. *IIe Cong. Int. Chim. Pure et Appl., Londres*, 87-103.

FAYARD M., 1953. Diplôme d'Études Supérieures, d'après J. BÉNARD (1958), *in* P. PASCAL : *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, tome IV, Masson, Paris.

FIELDES M., 1955. Clay mineralogy of New Zealand soils : Allophane and related minerals colloïds. *New Zeal. Journ. Sc. and Technology*, **37**, 336-350.

FITTBOGEN H., 1873. Über den Einfluss von Salzlösungen und anderen bei der Verwitterung in Betracht kommenden Agentien auf die Zersetzung des Feldspates. *Landwirtsch. Jahrbücher*, **2**, 457.

FORESTIER H., CHAUDRON G., 1925. Points de transformation des solutions solides d'alumine ou de sesquioxydes de chrome dans le sesquioxyde de fer. *C. R. Acad. Sc.*, **180**, 1264-1266.

FOURNET J., 1833. Mémoire sur la décomposition des minerais d'origine ignée et leur conversion en kaolin. *Ann. Chim. Phys.*, **55**, 225-256.

FREISE F. W., 1935. Erscheinung des Erdfliessens im Tropenurwälde. *Zeitschr. für Geomorphologie*, **9**, 88-98.

FRICKE R., ACKERMANN P., 1934. Über Wärmeinhalt und Gitterstruktur aktiver Eisen III-Oxyde. *Zeitschr. Elektrochemie*, **40**, 630.

FRIEDLAND F. W., 1958. To the problem of podsolisation and illimerisation (en russe, rés. angl.). *Pochvovédénié*, 27-38.

GAGEL G., STREMME H., 1909. Über einen Fall von Kaolinbildung im Granit durch einen kalten Säuerlin g *Zent. für Min.*, 427-437 ; 467-475.

GALLAGHER P. H., 1942. The mobile colloïdal humus of podsolic soils and its relationship to the process of podsolisation. *Proc. Roy. Irisch. Acad.*, **48**, 213-219.

GASTUCHE M. C., HERBILLON A., 1962. Étude des gels d'alumine : cristallisation en milieu désionisé. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1404-1412.

GÈZE B., 1951. Réflexions sur le principe de la classification climatique des sols. *LXXe Cong. A. F. A. S.*, Tunis, **4**, 1-8.

GINZBURG I. N., 1952-1960. *Écorce d'altération*. 3 vol.(en russe). *Acad.* Sc. U. R. S. S., Moscou.

GINZBURG I. N., KABANOVA E. C., 1957. Teneur et formes de la silice dans les eaux naturelles (en russe). *Geochimia*, 313-342.

GLANGEAUD L., 1941. Évolution des minéraux résiduels et notamment du quartz dans les sols d'A. O. F. *C. R. Acad. Sc.*, **212**, 862-863.

GLANGEAUD L., 1942. Une étude statistique de l'action du bioclimat sur la composition chimique et minéralogique des sols de la Côte-d'Ivoire. (Rapport Silice/Alumine.) *C. R. Acad. Sc.*, **214**, 360-362.

GLANGEAUD L., 1956. Classification des sols et hiérarchie des phénomènes en pédologie. *VIe Cong. Int. Sc. Sol., Paris*, **A**, 176-179.

GLANGEAUD L., 1962. Les transferts d'échelle en Géologie et Géophysique. *Bull. Soc. Geol. Fr.* **4**, 912-961.

GOLDICH S. S., 1938. A study in rock weathering. *Journ. Geol.*, **46**, 17-58.

GOLDSMIDT V. M., 1937. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *Chem. Soc. London. Journ.*, 655-673.

GOLDSMIDT V. M., 1958. *Geochemistry*, 2e édit., Clarendon Press, Oxford, 730 p.

GOLSMITH J. R., GRAF D. L., 1958. Relation between lattice constants and composition of Ca-Mg carbonates. *Amer. Min.*, **43**, 84-101.

GORDON M. J., TRACEY J. J., ELLIS M. W., 1958. Geology of the Arkansas bauxite region. *U. S. Geol. Survey*, Washington, Prof. Paper 299, 263 p.

GRABAU A. W., 1904. On the classification of sedimentary rocks. *Amer. Geol.*, **33**, 228-247.

GRIM R. E., 1953. *Clay mineralogy*. Mac Graw-Hill, New York, 384 p.

GUTH J., 1940. La corrosion des métaux ferreux. *Bull. Ass. Fr. prop. app. à vapeur*, Mulhouse.

HACHE A., 1959. *La corrosion des métaux*. Presses Univers. France, Paris, 124 p.

HALL N. S., 1943. A laboratory method for the artificial alteration of aluminosilicates. *Agric. Exp. Stat North Carolina-Tech. Bull.*, n° 77, 1-32.

HALLIMOND A., 1925. Iron ores : Bedded ores of England and Walles. *Mem. Geol. Survey Great Britain*, n° 29.

HARRASSOWITZ H., 1926. Laterit. *Fortschr. Geol. Paleontologie*, Berlin, **4**, 253-565.

HARRISON J. B., 1933. The Katamorphism of igneous rocks under humid tropical conditions. *Imperial Bureau of Soil Science, Harpenden*, 79 p.

HÉNIN S., 1947. La formation des argiles et la pédologie. *Cong. Pédologie méditerranéenne*, Montpellier-Alger, 97-108.

HÉNIN S., BÉTRÉMIEUX R., 1948. Essai de pédologie expérimentale. *C. R. Acad. Sc.*, **227**, 1393-1395.

HÉNIN S., ROBICHET O., 1953. Sur les conditions de formation des minéraux argileux par voie expérimentale à basse température. *C. R. Acad. Sc.*, **236**, 517-519.

HÉNIN S., 1956. Quelques oxydes et hydroxydes considérés du point de vue pédologique. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, **8**, 1-10.

HÉNIN S., 1956. Classification des minéraux argileux. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, **8**, 29-35.

HÉNIN S., 1957. Essais de synthèse des minéraux argileux à partir de gels de silice. *C. R. Acad. Sc.*, **244**, 225-227.

HÉNIN S., MONNIER G., TURC L., 1959. Un aspect de la dynamique des matières organiques du sol. *C. R. Acad. Sc.*, **248**, 138-141.

HEYSTEK H., SCHMIDT E. R., 1954. The mineralogy of the attapulgite-montmorillonite deposit in the Springbok flats, Transvaal. *Trans. Geol. Soc. South-Africa*, **56**, 99-116.

HOORE J. d', 1954. L'accumulation des sesquioxydes libres dans les sols tropicaux. *I. N. E. A. C, Bruxelles, Bull* 62, 132 p.

HOPPE H. J., 1941. Untersuchungen an Palagonittufen und über ihre Bildungsbedingungen. *Chemie der Erde*, **13**, 484-514.

HOSE H. R., 1960. The genesis of bauxites, ores of aluminium. *XXIe Cong. Int. Géol. Copenhague*, **16**, 237-247.

HOUGH G. H., BYERS H. G., 1937. Chemical and physical studies of certain Hawaïan soil profiles. *U. S. D. A. Tech. Bull.*, 584, 26 p.

HUTTON J. T., STEPHENS C. G., 1956. The paleopedology of Norfolk Island. *Journ. Soil. Sc.*, **7**, 255-267.

IIMAYA J. T., 1961. Étude préliminaire sur la solubilité du basalte dans l'eau à haute température. *Bull. Soc. Fr. Min*, **84**, 128-130.

ISSATCHENKO B., 1924. Sur la fermentation sulfhydrique de la Mer Noire. *C. R. Acad. Sc.*, **178**, 2204-2206.

JACQUOT E., WILM E., 1894. *Les sources minérales de la France*. Baudry et Cie, Paris, 602 p.

JACKSON M. L., SHERMAN G. D., 1953. Chemical weathering of minerals in soils. *Advances in Agronomy*, **5**, 219-318.

JENNY H., 1941. *Factors of soil formation*. Mac Graw-Hill, New York, 281 p.

JONES H. T., WILCOX J. S., 1929. Studies in soil genetics. *Journ. Soc. Chem. Ind. Transactions*, **48**, 304-308.

JOFFE J. S., 1936. *Pedology*, Rutgers University Press, New Jersey, 2e édit. (1949). 575 p.

JUNG J., BROUSSE R., 1959. *Classification modale des roches éruptives*, Masson, Paris, 122 p.

KABANOVA E. C., 1960. Sur la dissolution des minéraux de la silice par les solvants aqueux (en russe). *in* I. N. GINZBURG : *Écorce d'altération*, **3**, 351-359, Moscou.

KELLER W. D., 1957. *The principles of chemical weathering*. Lucas brothers, Columbia, 110 p.

KOBAYASHI J., 1955. Chemical investigation on the water of the rivers of Japan : The nature of water in the Kanto districts. *Berichte. Ohara Inst. für Landwirtsch. Biol.*, **10**, 157-214.

KRAUSKOPF K. B., 1956. Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. *Geoch. Cosmo. Acta*, **10**, 1-26.

KRAUSKOPF K. B., 1959. Geochemistry of silica. *Soc. Econ. Paleont. Min.* Publ. nº 7, 4-19.

KRUGER G., 1939. Verwitterungsversuche am Leucit. *Chemie der Erde*, **12**, 236-264.

KRUMBEIN W. C., GARRELS R. M., 1952. Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *Journ. Geol.*, **60**, 1-33.

KUBIENA W. L., 1953. *The soils of Europe*, Th. Murby, London, 318 p.

KUBLER B., 1958. Calcites magnésiennes d'eau douce dans le tertiaire du Jura neuchâtélois. *Ecologae Geol. Helv.*, **51**, 676-685.

KUENEN Ph., 1958. Experiments in geology. *Trans. Geol. Soc. Glascow.*, **23**, 1-28.

LACROIX A., 1893-1913. *Minéralogie de la France et de ses colonies*. 5 vol., Béranger, Paris. (En particulier, tome III, 396-398.)

LACROIX A., 1913. Les latérites de la Guinée et les produits d'altération qui leur sont associés. *Nouv. Arch. Muséum Hist. Nat.*, 5e série, **5**, 255-356.

LACROIX A., 1923. *Minéralogie de Madagascar*. 3 vol., Soc. Édit. Géogr. Maritime et Coloniale, Paris. (En particulier, tome III, 91-149).

LAFFITTE P., 1952. Limites de stabilité de l'anhydrite. *Ann. Ponts et Chaussées*, **6**, 709-716.

LAGACHE M., WYART J., SABATIER G., 1961. Dissolution des feldspaths alcalins dans l'eau pure ou chargée de CO_2 à 200°C. *C. R. Acad. Sc.*, **253**, 2019-2022.

LAGACHE M., WYART J., SABATIER G., 1961. Mécanisme de la dissolution des feldspaths alcalins dans l'eau pure ou chargée de CO_2 à 200° C. *C. R. Acad. Sc.*, **253**, 2296-2299.

LAPLANTE A., 1954. Les sols foncés tropicaux d'origine basaltique au Cameroun. *Ve Cong. Int. Sc. Sol, Léopoldville*, **4**, 144-148.

LAPPARENT J. de, 1930. Les bauxites de la France méridionale, 178 p. *Mémoires Serv. Carte Géol. Fr.*, Paris.

LAPPARENT J. de, 1935. Raisons géologiques de la formation des trois hydroxydes d'aluminium naturels. *Cong. Int. Mines et Géol. Appl.*, Paris, **1**, 375-379.

LAPPARENT J. de, HOCART R., 1938. Sur la nature minéralogique des hydroxydes d'aluminium dans les bauxites de l'A. O. F. *C. R. Acad. Sc.*, **207**, 207-209.

LE BORGNE E., 1955. Sur la susceptibilité magnétique du sol. 81 p, *Th.* Paris.

LENEUF N., 1959. L'altération des granites calcoalcalins et des granodiorités en Côte-d'Ivoire forestière et les sols qui en sont dérivés. 210 p., *Th.* Paris.

LINDGREN W., 1915. The origin of kaolin. *Econ. Geol.*, **10**, 90.

LINDGREN W., 1938. *Minerals deposits*. Mac Graw Hill, New York.

LOMBARD A., 1956. *Géologie sédimentaire*. Masson, Paris, 722 p.

LOSSAINT P., 1959. Étude expérimentale de la mobilisation du fer des sols sous l'influence des litières forestières. *Ann. agron.*, 369-414 ; 493-542.

LUCAS G., 1948. La sédimentation calcaire ; action de CO_3Na_2 sur l'eau de mer. *C. R. Acad. Sc.*, **226**, 937-938.

MACKENZIE R. C., 1952. Investigations of cold-precipited hydrated ferric oxide and its origin in clays. *Problems of Clay and Laterite Genesis*, 65-75. The Amer. Inst. Min. and Metall. Engineers, New York.

MACKENZIE R. C., 1957. *The differential thermal investigation of clays*. Mineralogical Society, London, 456 p.

MACKENZIE R. C., MELDAU R., GARD J. A., 1962. The ageing of sesquioxide gels. *Miner. Mag.*, **33**, 145-157

MAIGNIEN R., 1957. Le cuirassement des sols en Afrique occidentale de l'Ouest. *Sols Africains*, **4**, 4-41. (Fr.-angl.).

MAIGNIEN R., 1958. Le cuirassements des sols en Guinée. *Mém. Serv. Géol. Alsace-Lorraine*, Strasbourg nº 16, 240 p.

MAIGNIEN R., 1961. Sur les argiles noires tropicales d'Afrique occidentale. *Bull. Spécial, Ass. Fr. Étude du Sol*, 131-144.

MARGULIS H., 1954. *Aux sources de la pédologie* (DOKOUTCHAEV-SIBIRTZEV). Toulouse, 85 p.

MARMO V., 1952. The iron ores of Finland. *XXIe Cong. Int. Géol. Alger*, Symposium Gisements de Fer, **2**, 117-127.

MARTONNE E. de, 1926. Aréisme et indice d'aridité. *C. R. Acad. Sc.*, **182**, 1395-1398.

MERILL G. P., 1897. *A treatise on rocks, rock weathering and soils*. The Mac Millan, New York, 411 p.

MERVE C. R. van der, 1957. Les minéraux argileux des groupes de sols subtropicaux de l'Union de l'Afrique du Sud. *Sols Africains*, **4**, nº 2, 104-121. (Fr.-angl.)

MILLOT G., 1949. Relations entre la constitution et la genèse des roches sédimentaires argileuses. *Rev Géol. Appl. et Prosp. Min. Nancy*, **2**, 1-352.

MILLOT G., BONIFAS M., 1955. Transformations isovolumétriques dans les phénomènes de latéritisation et de bauxitisation. *Bull. Serv. Géol. Alsace-Lorraine*, **8**, 1-20.

MILLOT G., RADIER H., BONIFAS M., 1957. La sédimentation argileuse à attapulgite et montmorillonite. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, **7**, 425-435.

MILLOT G., CAMEZ Th., BONTE A., 1957. Sur la montmorillonite dans les craies. *Bull. Serv. Géol. Alsace-Lorraine*, **10**, 25-26.

MILLOT G., 1957. Des cycles sédimentaires et de trois modes de sédimentation argileuse. *C. R. Acad. Sc.*, **244**, 2536-2539.

MILLOT G., RADIER H., MULLER-FEUGA R., DEFOSSEZ M., WEY R., 1959. Sur la géochimie de la silice et les silicifications sahariennes. *Bull. Serv. Géol. Alsace-Lorraine*, **12**, 1-14.

MILLOT G., 1960. Silice, silex, silicifications et croissance des cristaux. *Bull. Serv. Geol. Alsace-Lorraine*, **13** 129-146.

MILLOT G., 1961. Silicifications et néoformations argileuses : problèmes de genèse. *Colloque Int. C.N.R.S.* nº 105, *Genèse et synthèse des argiles*, 167-176.

MOHR E. C. J., 1944. *Soils of equatorials regions*. Edwards Brothers, Ann Arbor, Michigan. (Éd. néerlandaise, 1938.) 765 p.

MOHR E. C. J., BAREN F. A. van, 1954. *Tropical soils*. W. Van Hoeve, Intersciences Publishers Ltd, London, 498 p.

MOREY G. W., CHEN W. T., 1955. The action of hot water on some feldpars. *Amer. Min.*, **40**, 996-1000.

MULLER R., 1877. Über die Einwirkung kohlensäurehaltigen Wasser auf Mineralien. *Tschermaks. Min. Mitteilungen*, **1**, 25.

NIKITINA A. P., 1957. Constitution de l'écorce d'altération développée à partir des roches cristallines dans quelques centres miniers du bouclier précambrien (en russe). *Trav. Coll. Sc. sur la géologie et la minéralogie de la zone à Tchernozium*, 97-100.

NIKITINA A. P., 1957. Kaolinisation et boehmitisation au sein de l'écorce d'altération développée sur les schistes chloriteux de Jakovlev (en russe). *Trav. sur l'étude et l'utilisation des argiles*, Lvov, 199-208.

NOGUINA N. P., 1956. Sols ferrugineux des taïgas de montagne des régions de la Sibérie orientale. *VIe Cong Sc. Sol, Paris*, édition des Communications russes (fr.-russe), Ve Commission, 129-144.

NORRISH K., TAYLOR R. M., 1961. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethite. *Journ. Soil. Sc.*, **12**, 294-306.

NYE P. H., 1961. Organic matter and nutrient cycles under moist tropical forest. *Plant and Soil*, **13**, 333-346.

OBERLIN A., HÉNIN S., PEDRO G., 1958. Recherches sur l'altération expérimentale du granite par épuisement continu à l'eau. *C. R. Acad. Sc.*, **246**, 2006-2008.

OKAMOTO G., OKURA T., GOTO K., 1957. Properties of silica in water. *Geoch. Cosmo. Acta*, **12**, 123-132.

ORCEL J., 1935. L'emploi de l'analyse thermique différentielle dans la détermination des constituants des argiles, latérites et bauxites. *Cong. Int. Mines et Géol. Appl. Paris*, **1**, 359-373.

PALMAER W., 1939, d'après A. HACHE (1959). *La corrosion des métaux*. Presses Univers. France, Paris.

PAPEE D., TERTIAN R., BIAIS R., 1958. Recherches sur la constitution des gels et hydrates cristallisés d'alumine. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1301-1310.

PÉCROT A., GASTUCHE M. C., DELVIGNE J., VIELVOYE, L., FRIPIAT J. J., 1962. L'altération des roches et la formation des sols au Kivu. *I. N. E. A. C. Bruxelles, Bull.*, 97, 90 p.

PEDRO G., 1958. Premiers résultats concernant la réalisation expérimentale d'un processus de latéritisation. *C. R. Acad. Sc.*, **247**, 1217-1220.

PEDRO G., 1960. Altération expérimentale des roches sous atmosphère de CO_2. *C. R. Acad. Sc.*, **250**, 2035-2037.

PEDRO G., 1960. Premiers résultats sur la genèse des latérites par voie expérimentale. *XXIe Cong. Int. Géol. Copenhague*, **24**, 108-111.

PEDRO G., 1961. An experimental study on the geochemical weathering of crystalline rocks by water. *Clay Minerals Bull.*, **4**, 266-281.

PEDRO G., 1961. Genèse des minéraux argileux par lessivage des roches cristallines au laboratoire. *Colloque Int. C.N.R.S.* nº 105, *Genèse et synthèse des argiles*, 99-107.

PEDRO G., 1961. Sur l'altération spontanée du granite en milieu naturel : résultats obtenus au bout de 30 ans dans l'expérience lysimétrique de Versailles. *C. R. Acad. Sc.*, **253**, 2242-2244.

PÉGUY Ch. P., 1961. *Précis de climatologie*. Masson, Paris, 342 p.

PERELMAN A. I., 1961. *Geochimie des landschafts* (en russe). Moscou, 496 p.

PETROV V. P.,1948. Recherches géologiques et minéralogiques sur les argiles blanches de l'Oural avec quelques conclusions sur la minéralogie et la genèse des argiles en général (en russe). *Bull* 95, 194 p. *Acad. Sc. Moscou.*

PETROV V. P., 1958. Character of mineral formation during processes of old weathering of different rocks.

Conf. Int. Argiles, Bruxelles, édition des communications russes : Some data of geology, mineralogy and utilisation of clays in the U.S.S.R. p. 12-18 (en russe) et p. 147-148 (résumé anglais). *Acad. Sc. Moscou.*

PIOGER R., 1955. *Mémento de Chimie-Physique des eaux.* Imp. Nat, Paris, 140 p.

POBÉGUIN Th., 1954. Contribution à l'étude des carbonates de calcium ; précipitation du calcaire par les végétaux ; comparaison avec le monde animal. *Ann. Sc. Nat., Bot. Biol. vég.*, **15**, 29-109.

POLYNOV B. B., 1937. *The cycle of weathering.* Thomas Murby, London, 220 p. (Édition russe : l'écorce d'altération, 1934.)

POLYNOV B. B. ,1945. *Geochimie des landschafts. In* Travaux choisis de l'Académicien B. B. POLYNOV, 1952., 477-486 (en russe), Moscou.

POUSTOVALOV L. V., 1952. État actuel de l'étude de la sédimentation. *XIXe Cong. Int. Géol. Alger*, **13**, 171-192.

PRESCOTT J. A., PENDLETON R. L., 1952. Laterite and lateritic soils. *Commonwealth Bureau of Soil Science, Harpenden, Techn. Com.* n° 47, 51 p.

RAMANN E., 1911. *Bodenkunde.* Springer, Berlin.

RAMANN E., 1921. Kohlensaure und Hydrolyse bei der Verwitterung. *Zent. für Min.*, **8**, 233-241, **9**, 266-272.

RATEEV N. A., 1960. Role of climates and tectonics in the genesis of clay-minerals of sedimentary rocks. *XXIe Cong. Int. Géol. Copenhague*, édition des communications russes : Reports ot the Meeting CIPEA argiles, 77-83 (en russe, résumé anglais). Moscou.

REIFENBERG A., 1947. *The soils of Palestine.* Thomas Murby, London, 131 p.

RICOUR J., 1962. Contribution à une révision du Trias français. *Mém. Serv. Carte Géol. Fr. Paris*, 471 p.

RIVIÈRE A., 1940. L'eau de mer et les sédiments calcaires. *C. R. Som. Soc. Géol. Fr.*, **10**, 40-42.

RIVIÈRE A., VISSE L., 1954. L'origine des minéraux argileux des sédiments marins. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, **4**, 467-474.

RIVIÈRE A., VERNHET S., 1957. Contribution à l'étude physicochimique de la sédimentation calcaire. *C. R. Acad. Sc.*, **244**, p. 2080-2081.

RIVIÈRE A., VERNHET S., 1958. Contribution à l'étude géochimique des mécanismes de la sédimentation carbonatée en milieu lagunaire. *C. R. Acad. Sc.*, **246**, 2784-2787.

ROBINSON G. W., 1949. *Soils : their origin, constitution and classification.* Thomas Murby, London, 537 p.

RODE A. A., 1937. Le processus de podzolisation — Pochvovédénié — **10** ; 849-862 (en russe).

ROUKAVISHNIKOVA I. A., 1958. Some data on the weathering of serpentinites. Conf. Int. Argiles, Bruxelles. Édition des communications russes : Some data of geology, mineralogy and utilisation of clays in the U.S.S.R. p. 18-22 (en russe) et p. 148-149 (résumé anglais). Acad. Sc. Moscou.

ROUKHINE L. B., 1955. *Bases de la lithologie. Études des formations sédimentaires.* Édition Fr. B. R. G. M. Paris. (Édition russe, 1953, Léningrad.)

SABOT J., 1952. Les latérites. *XIXe Cong. Int. Géol. Alger*, **21**, 181-192.

SCHOELLER H., 1956. *Géochimie des eaux souterraines.* Inst. Fr. Pétrole, Paris, 213 p.

SCHOELLER H., 1962. *Les eaux souterraines, Hydrologie dynamique et chimique.* Masson, Paris, 627 p.

SCHULTEN M. de, 1896. Reproduction artificielle de la pirssonite. *C. R. Acad. Sc.*, **123**, 1023-1025.

SCHUYLENBORGH J. van, 1958. On the genesis and classification of soils derived from andesitic tuffs under humid tropical conditions. *Neth Journ. Agric. Sc.*, **9**, 99-111.

SEGALEN P., 1957. Étude des sols dérivés de roches volcaniques à Madagascar. *Mém. Inst. Sc. Madagascar*, **8**, Série D, 1-182.

SESTINI F., 1900. Action de l'eau sur les métasilicates naturels. *Alt. Soc. Tosc. Sc. Nat. Pisa*, **12**, 127.

SHEARER H. K., 1917. A report on the bauxite and fullers earth of the coastal plain of Georgia. *Georg. Geol. Survey*, **31**, 19-140.

SHERMAN G. D., 1952. The genesis and morphology of alumina rich laterite clay. *Problems of Clay and Laterite Genesis*, 154. The Amer Inst. Min. and Metall. Engineers, New York.

SIFFERT B., 1962. Quelques réactions de la silice en solution; La formation des argiles. *Mém. Serv. Geol. Alsace-Lorraine*, 86 p., n° 21, Strasbourg.

STARKEY R. L., HALVORSON H. O., 1927. Studies on the transformation of iron in nature. Concerning importance of microorganisms in the solution and the precipitation of iron. *Soil Sc.*, **24**, 381-401.

STAS M., 1959. Contribution à l'étude géologique et minéralogique du Nord-Est du Mayumbe. *Bull. Acad. Roy. Sc. Coloniales*, Bruxelles.

STEPHENS C. G., 1949. Comparative morphology and genetic relationships of certain australian, north-american and european soils. *Journ. Soil Sc.*, **1**, 123-149.

STRAKHOV N., 1958. *Méthodes d'études des roches sédimentaires.* 2 vol. Édition fr. B. R. G. M., Paris. (Édition russe, 1957, Moscou.)

SVERDRUP H. U., JONHSON M. W., FLEMING R. H., 1942. *The oceans, their physics, chemistry and general biology.* Prentice Hall, New York.

SWINDALE L. D., JACKSON M. L., 1956. Genetic processes in some residual podsolised soils of New Zealand. *VIe Cong. Int. Sc. Sol*, Paris, **E**, 233-239.

SZYMKIEWICZ D., 1947. Études climatologiques. *Acta Soc. Bot. Poloniae*, 18.

TAMM O., 1924. Experimental studies on chemical processes in the formation of glacial clays. *Sveriges Geol. Under. Arsbok*, **18**, 1-20.

TAMM O., 1929. An experimental study of clay formation and weathering of feldspars. *Meddelanden. Stat. Skogsforsok*, **2**, 1-28.

TAMM O., 1930. Experimentelle Studien über die Verwitterung und Tonbildung von Feldspaten. *Chemie der Erde*, **4**, 420-430.

TAMM O., 1934. Études expérimentales sur l'altération des silicates. *Ark. Kem. Min. Geol.*, **11**, 1-27.

TAN K. H., SCHUYLENBORGH J. van, 1959. On the classification and genesis of soils derived from andesitic volcanic material under a monsoon climate. *Neth. Journ. Agric. Sc.*, **7**, 1-21.

TAN K. H., SCHUYLENBORGH J. van, 1961. On the classification and genesis of soils developed over acid volcanic material under humid conditions. *Neth. Journ. Agric. Sc.*, **9**, 41-54.

TAN K. H., SCHUYLENBORGH J. van, 1961. On the organic matter in tropical soils. *Neth Journ. Agric. Sc.* **9**, 174-180.

TERMIER H. et G., 1960. *Érosion et sédimentation.* Masson, Paris, 404 p.

TRAMBOUZE Y., 1961. *in* P. PASCAL : *Nouveau Traité de Chimie minérale*, VI. Aluminium, 477-688. Masson, Paris.

TUNN W., 1940. Untersuchungen über die Verwitterung des Tremolit. *Chemie der Erde*, **12**, 275-303.

TURC L., 1961. Évaluation des besoins en eau d'irrigation, évapotranspiration potentielle. *Ann. agron.*, **12**, 13-49.

TWENHOFEL W. H., 1950. *Principles of sedimentation.* 2e édit. Mac Graw Hill, New York, 926 p.

URBAIN P., 1934. Action géochimique de l'eau sur les roches. *Rev. Géog. Phys. et Géol. Dynamique*, **7**, 223-236, 333-355.

VAN HISE C. R., 1904. *A treatise on metamorphism.* U. S. Geol. Survey, Washington. Bull 47, 1 286 p.

VEATCH O., 1909. Clay deposits of Georgia. *Georg. Geol. Survey*, **18**, 438-439.

VERNADSKY W., 1924. *La géochimie.* Félix ALCAN, Paris, 402 p.

VILENSKY D. G., 1924. La classification des sols d'après les séries analogues de leur formation. *Rev. Int Renseign. agricoles*, Rome, **3**, 1113-1131.

WAYMAN C. H., 1963. Solid-gaz interface in weathering reactions. *Clays and clay min, 11 th nat. conf.* 1962 ; 84-91.

WEISSE J. de, 1948. Les bauxites de l'Europe centrale. *Labor. Min. Univers. Lausanne*, Bull. 87, 162 p.

WEY R., SIFFERT B., 1961. Réactions de la silice monomoléculaire en solution avec les ions Al et Mg. *Colloque int. C.N.R.S.* n° 105, *Genèse et synthèse des argiles*, 11-23.

WILLIAMS V. R., 1926-1949. D'après S. P. IARKOV : La formation des sols podzoliques *Ve Cong. Int. Sc. Sol.* Léopoldville (1954). Édition des communications russes (fr.-russe), p. 43-83, Moscou.

WILM E., 1887. Sur les sources sulfureuses et sulfureuses dégénérées d'Olette (Pyrénées-Orientales). *C. R. Acad. Sc.*, **104**, 1178-1180.

WOLLAST R., 1961. Aspect chimique du mode de formation des bauxites dans le Bas-Congo. *Ac. Roy. Sc. Outre-Mer.* Bruxelles ; **7**, 1-22.

WYART J., OBERLIN A., TCHOUBAR C., 1963. Étude en microscopie électronique et microdiffraction électronique de la boehmite formée lors de l'altération de l'albite. *C. R. Acad. Sc.*, **256**, 554-556.

ZELLER E. J., WRAY J. L., 1956. Factors influencing the precipitation of calcium carbonate. *Bull. Amer. Soc. Petr. Geol.*, **40**, 140-152.

ZWETSCHE A., 1950. Untersuchungen über Kaolinen der deutschen Westzonen. *Tonindustrie Zeitung*, **23**, 313-317.

Ann. agron., 1964, **15** (**4**), 457-498.

ÉTUDE DES SOLS DU PÉRIMÈTRE ANCONE-MONTÉLIMAR-CHATEAUNEUF-DU-RHONE

R. GUENNELON

Station d'Agronomie,
Centre de Recherches agronomiques du Sud-Est, Montfavet (Vaucluse)

SOMMAIRE

L'aménagement progressif du cours du Rhône permet d'envisager des améliorations de mise en valeur dans certaines régions. La présente étude porte sur plus de 180 profils situés dans le bassin de Montélimar, propose une classification des sols d'alluvions de cette zone et définit certains critères d'utilisation des sols.

I. — INTRODUCTION

L'aménagement du cours du Rhône, en réalisation depuis plusieurs années, a débuté dans la basse et la moyenne vallée, par la mise en service de l'usine Blondel à Donzère-Mondragon et s'est poursuivi par la mise en chantier du barrage de Montélimar.

En 1959, l'usine hydroélectrique fonctionne, le canal et les écluses permettent d'utiliser un bief régularisé ; par surcroît, le maintien à la cote maximum de l'eau du canal d'amenée jusqu'aux turbines, va favoriser l'extension de l'irrigation dans une zone en premier lieu, d'environ 45 km^2.

Cette région s'étend sur toute la rive gauche du Rhône, entre le fleuve et la ligne de chemin de fer de Paris à Marseille, sur 15 km environ ; elle comprend également la vallée du Jabron, affluent secondaire du Rhône sur 5 km en amont de Montélimar et toute la zone située au Nord de Malataverne et Châteauneuf-du-Rhône, jusqu'à la cote 110 m en moyenne.

Toute cette région est traversée du Nord au Sud par la grande artère routière qu'est la Nationale 7, et la position médiane qu'y occupe Montélimar, renforce son intérêt économique.

L'irrigation permettra donc une meilleure utilisation de ce bassin précédant au nord celui de Donzère-Mondragon.

L'économie agricole actuelle est variée : la vigne existe sporadiquement, mais les céréales, le maïs, la betterave, les oléagineux, sont bien représentés. Les prairies sont nombreuses, là où les sols d'alluvions sont argileux et frais.

Aux alentours de Montélimar, existent des cultures maraîchères, des pépinières, des plantations de graines de semences.

Mais il se développe aussi dans les alluvions sableuses au bord du Rhône, d'importantes plantations fruitières principalement de Pêchers (parfois 30 ha d'un seul tenant).

C'est pour assurer une extension importante à toutes ces activités, que le projet d'aménagement a prévu l'aspect irrigation en liaison avec les services du Génie Rural ; il s'agissait ensuite de remédier par ces irrigations, à l'effet possible de la diminution de débit du lit majeur sur le niveau phréatique alimenté par le fleuve.

L'étude du périmètre comporte 4 zones A, B, C et D, dont les profils MA, MB, MC et MD ont été localisés sur le plan de situation à la figure 14.

II. — ÉTUDE DU MILIEU

1°) Situation géographique

Ainsi définie, la région à étudier, comprend essentiellement la vallée actuelle du Rhône, sur sa rive convexe, la rive concave butant contre les contreforts du Massif Central (collines jurassiques et crétacées, limitant les monts du Vivarais et les coulées basaltiques des Coïrons).

Cette vallée présente au niveau de Montélimar un élargissement de 7 à 8 km sur 15 km environ de longueur, limité au nord et au sud par des étranglements calcaires. Elle est limitée à l'est par une série de brachysynclinaux et de dômes crétacés rejoignant le pays de Crest et le Diois.

Ce n'est déjà plus un bassin méridional, et l'olivier y devient très rare. Les précipitations bien que diminuées par l'écran du Vivarais à l'ouest atteignent 968 mm et les températures vont de 4° (moyenne de janvier) à 22° (moyenne de juillet). La température moyenne (1921-1950) atteint 13°. L'indice de Lang et l'indice d'aridité de De Martonne sont donc respectivement de 75 et de 42.

On a donc là un climat de transition avec dominance du type méridional, puis du type continental avec légère influence du domaine océanique, Le mistral est remplacé par les vents du nord et d'ouest, et la neige tombe beaucoup plus fréquemment que dans la zone à climat méridional typique.

2°) Géologie stratigraphique

Cette région appartient au système fluviatile rhodanien et forme un bassin situé entre une zone calcaire (crétacée et paléogène) à l'est, et une zone plus spécialement Crétacé inférieur à l'ouest, sur laquelle reposent, dirigées NW-SE, les coulées des Coïrons.

Ces formations n'intéressent pas directement le périmètre d'études, et seule la transgression Vindobonienne y laisse quelques témoins (colline à l'ouest de Malataverne, et contreforts de celle de Montboucher-sur-Jabron). Il suffit donc de remonter au Pliocène pour avoir une idée nette des formations.

Au Pliocène, la mer progresse, jusqu'au sud de Lyon, dans un golfe étroit, creusé dans les marnes miocènes, et envahit les vallées des affluents actuels du Rhône. On en trouve un lambeau très réduit, au sud de Malataverne, sous forme de sables et d'argiles micacées. Mais l'histoire de cette région s'inscrit surtout dans le Pliocène supérieur régressif et dans le Quaternaire. Le Rhône et ses affluent ont contribué alors à former toute une série de dépôts subhorizontaux auxquels on donne, dans la morphologie, le nom de « terrasses ».

La terrasse, la plus élevée étant la plus ancienne, c'est évidemment celle qui donnera, au point de vue pédologique, les sols les plus évolués, par suite de leur âge,

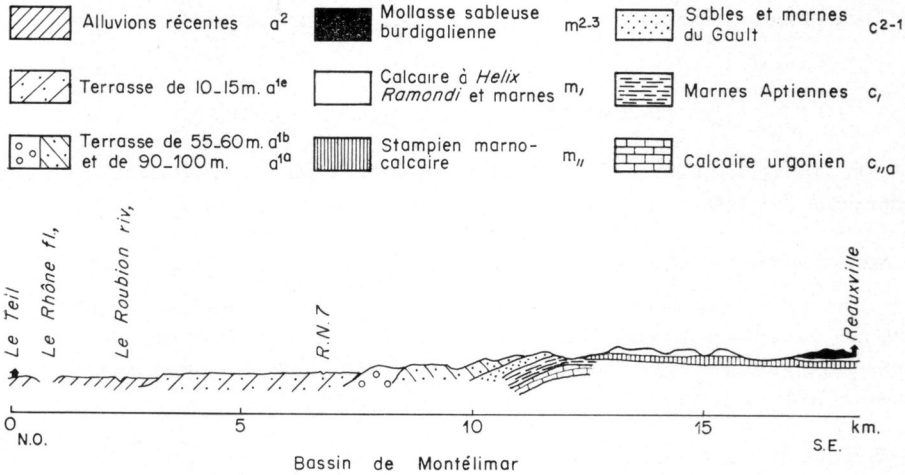


FIG. 1. — *Coupe géologique de : Le Teil à Réauxville*

et compte tenu des actions de rajeunissement dues à l'érosion. Les terrasses inférieures sont de plus en plus récentes et marquent, par rapport à la topographie actuelle, les abaissements successifs du lit du fleuve (1).

Les matériaux de ces surfaces de remblaiement consistent en galets grossiers roulés, tels que ceux que l'on trouve actuellement dans le lit même du fleuve, dans son cours moyen, avant la brusque diminution de pente qu'il subit non loin de son embouchure. La répartition de ces cailloutis sur de grandes surfaces topographiques, d'altitude approximativement constante, traduit les divagations du lit mineur dans le lit majeur qui ne reçoit d'alluvions plus fines, limoneuses, qu'en période de crue.

L'altération chimique peut avoir également provoqué la disparition d'éléments fins (dissolution des sables calcaires) et l'érosion accentue ce caractère de texture grossière en dégageant les cailloutis au fur et à mesure de l'abaissement du fleuve, représentant le niveau de base des eaux de ruissellement.

(1) Une terrasse peut, toutefois être masquée si sa formation a été suivie d'une élévation du lit qui a provoqué le dépôt d'une terrasse d'altitude supérieure, noyant la précédente.

Outre le dépôt de ces alluvions en terrasses, des phénomènes glaciaires importants se sont produits entre Lyon et Grenoble et à l'est jusque vers Briançon. Ces phénomènes ont intéressé la région par suite d'actions éoliennes périglaciaires que l'on retrouve, plus ou moins continues, tout le long de la vallée du Rhône.

Les dépôts de lœss, consécutifs à un climat sec et froid, sont le résultat de ces actions éoliennes et ils ont dû recouvrir les terrasses les plus anciennes. Par suite de leur âge, les plus vieux sont altérés, décalcarifiés et rubéfiés. Les effets ultérieurs de l'érosion et du ruissellement ont réduit leur extension, les ont remaniés et, dans la région étudiée, ils ne sont pas, semble-t-il, en place ; néanmoins, ils influencent nettement par leur granulométrie, les matériaux des dépôts qu'ils recouvrent actuellement.

Enfin, le niveau du Rhône a atteint sa cote actuelle et ses affluents leur niveau de base. La percée du goulet de Donzère, favorisée sans doute par l'érosion régressive d'un affluent de la rive gauche de l'Estaing (lequel se jette dans le Rhône, en face de Châteauneuf-du-Rhône) a donné au fleuve son cours moderne.

3°) Description des formations géologiques

On trouve donc, dans le périmètre étudié, des formations récentes, en règle générale, à l'exception de rares dépôts secondaires et tertiaires.

a) *Roches mères secondaires* (C_a'').

Elles sont localisées dans la zone C, à l'extrémité orientale du périmètre. Ce sont des calcaires marneux blancs de l'Aptien inférieur portant des sols bruns, à brun-rouge calcaires, généralement peu épais, sauf dans les dépressions, où, par ruissellement, on obtient des sols calcaires colluviaux.

b) *Roches mères tertiaires* (m^3 — m^{3a}).

On trouve, au sud de la zone A, entre Malataverne et Châteauneuf-du-Rhône, un lambeau de Vindobonien, formant une butte de 130 mètres environ. Ce sont des sables micacés donnant des sols bruns rouge peu calcaires ; ils apparaissent au NW de Châteauneuf à l'occasion de tranchées, de petits thalwegs.

Ils existent aussi, mais peu abondants au Nord de la vallée du Jabron.

c) *Roches mères quaternaires — Sédiments récents* (p — a).

On a vu que les variations successives de niveau du lit du Rhône ont abouti au dépôt des sédiments, dont les surfaces topographiques, avant érosion, formaient des terrasses d'altitude variable par rapport au niveau actuel du fleuve au point le plus proche de la terrasse considérée.

c_1) *Terrasse de* 80-100 *mètres.* — C'est la terrasse des Trappistines de Montélimar, que l'on retrouve, jalonnant le cours ancien du Rhône, à l'est de Malataverne et s'insérant entre deux monticules aptiens avant le percement du goulet de Donzère. Bien que d'extension importante de Malataverne à Espeluche, elle n'intéresse qu'une bande étroite le long de la limite est et sud des zones A et B.

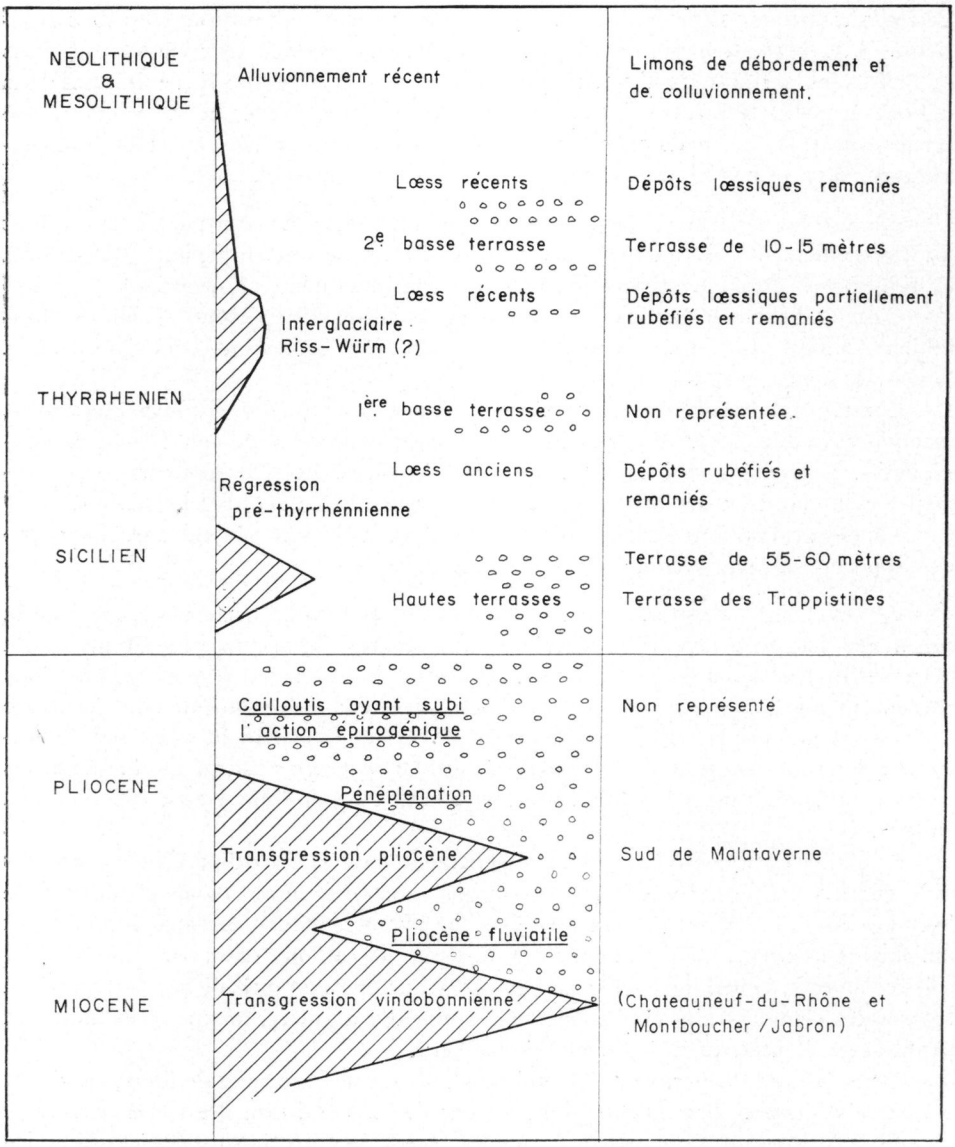
Elle est représentée par des cailloutis gris de quartzites à patine rubéfiée ; on

y trouve des sols nettement rouges, très peu calcaires, souvent tronqués par l'érosion, ou avec des apports et des remaniements dus, dans la zone étudiée, à leur situation sur le rebord de la terrasse.

c_2) *Terrasse de* 55-60 *mètres.* — Elle occupe la plus grande surface au NE de Châteauneuf-du-Rhône, au N de Malataverne, et dans la zone B à l'est de Monté-

TABLEAU I

Schéma de la chronologie des formations géologiques



limar. Elle est surtout formée de petits galets quartzeux ou de roches cristallines très altérées ; assez caractéristique à l'est, au pied de la terrasse de 80-100 m, elle est, ailleurs, très souvent remaniée dans ses matériaux, avec des sédiments éoliens ou colluviaux, sableux ou sablo-limoneux.

Elle donne naissance à des sols peu calcaires avec cailloutis, à des sols rubéfiés à éléments fins lorsqu'elle est mêlée à des lehms allochtones, enfin, à des sols sableux calcaires, lorsqu'elle a bénéficié d'apports de matériaux peu altérés (proximité des mollasses sableuses miocènes).

Les deux systèmes précédents forment l'ensemble des hautes terrasses du Rhône. On peut les rattacher au Sicilien, bien que l'on n'y signale pas de fossile caractéristique. Cependant par leur altitude, leur ravinement, leur degré d'altération, elles sont antérieures à la régression pré-tyrrhénienne, ce qui justifie bien leur classement dans le Sicilien, en permettant d'y distinguer au moins deux niveaux. Il n'existe pas, dans la zone étudiée, de terrasse intermédiaire entre les précédentes et la seconde basse terrasse de 10-15 m, mais on trouve cet intermédiaire à Orange, au champ de manœuvre, vers 40 mètres, à une cinquantaine de kilomètres en aval.

c_3) *Terrasse de* 10-15 *mètres.* — Cette basse terrasse serait attribuable au sommet du Tyrrhénien, ou, si l'on veut aux phases ultimes de l'inter-glaciaire Riss-Würm (à rapprocher du Monastirien des terrasses marines méditerranéennes.)

C'est de beaucoup la plus importante en extension. Elle s'étend au sud de Montélimar, à l'est du canal d'amenée, qu'elle déborde légèrement vers l'ouest, à la limite des zones A et B.

Comme la terrasse précédente, elle est formée de petits galets roulés quartzeux, recouverts fréquemment d'une patine noire d'oxydes de fer et de concrétions manganésifères. Mais elle a subi aussi l'action de l'érosion et du ruissellement, et des éléments colluviaux ou des lœss, plus ou moins remaniés la recouvrent parfois.

La décalcarisation totale de cette formation n'est pas générale, et, par suite des apports, on peut y trouver des sols très calcaires.

c_4) *Alluvions modernes.* — En contre-bas de ces formations, dans le reste de la région étudiée, on trouvera des alluvions plus récentes, formées par la sédimentation actuelle du Rhône et de ses affluents. Au point de vue lithologique, ces alluvions présentent une grande diversité que révèlent au moins, en ce qui concerne la surface des sols qui en dérivent, les cartes de doses d'arrosage qui tiennent compte de la texture. Elles sont d'autant plus sableuses que l'on se rapproche du lit moderne des cours d'eau, d'autant plus limoneuses, voir même argilo-limoneuses, que l'on s'en éloigne.

L'influence du colluvionnement a également joué et contribué à introduire des différences verticales. En effet, si les profils sont assez uniformément sableux, le long des cours d'eau actuels, on retrouve, en profondeur, des niveaux plus argileux ou plus caillouteux ; au pied même des terrasses, les cailloux dominent dans le sous-sol, recouverts de sédiments plus meubles ; à quelque distance de ces terrasses, on trouve des éléments plus fins et même des niveaux argileux, lorsqu'on examine un profil assez éloigné du lieu de colluvionnement.

Dans le nord du périmètre, au voisinage d'Ancône, une zone de limons argileux est en relation avec le confluent d'un torrent de la rive droite. Le Lavézon a formé en effet à Meysse un cône ancien et un cône récent de déjection torrentiel qui main-

tenaient le Rhône, plus à l'est (Ile Blanc). Les éléments fins, associés à ces alluvions torrentielles, sont venus se sédimenter en eau plus calme, dans un bassin d'épandage, en période de crue, (terrain d'aviation de Montélimar).

Toutes ces formations récentes donnent des sols calcaires, peu évolués, aux horizons peu différenciés, variés cependant par suite des modes différents de sédimentation.

La variabilité dans la texture, jointe aux conditions hydrologiques, amènent à distinguer pour ces formations un certain nombre de sous-types de sols pour lesquels des différences, dans les caractéristiques mécaniques et hydrauliques, sont à considérer pour leur mise en valeur.

III. — ÉTUDE DES SOLS

On utilisera pour grouper les différents profils étudiés, les données topographiques, lithologiques, pédologiques, etc. qui influencent le sol, d'une façon déterminante.

1°) Principes généraux de l'identification

On distinguera : l'existence de conditions déterminées (terrestres, semi-terrestres, aquatiques), l'âge du matériel roche-mère (formations secondaires, tertiaires, alluvions d'âges variés), la texture des matériaux, l'influence de la topographie (érosion, colluvionnement), enfin le stade d'évolution, la différenciation des horizons, et les caractères chimiques. Il faut noter que la plupart des sols étudiés ont subi, ou subissent encore l'influence de nappes peu profondes ou d'inondations périodiques : c'est donc la division des sols semi-terrestres qui englobera le plus grand nombre de types.

Le mode d'identification proposé, figure dans la légende de la figure 20, au tableau 13. On a indiqué le plus grand nombre possible de caractères aboutissant à une terminologie française. Lors de l'étude de chaque type, sous-type ou variété, on établira l'équivalence avec les termes étrangers les plus généralement utilisés.

On réalise aisément la complexité de la classification des sols d'alluvions lorsqu'on doit travailler à une échelle inférieure au 1/50 000. Il n'était toutefois pas possible de simplifier davantage et de ranger par exemple dans une même catégorie, des sols tels que ceux de la zone A le long du Rhône, et ceux de la zone B au nord de Montélimar. Le terme de « sol gris jeune des vallées » qui a été proposé pour les sols sur alluvions récentes ne formant pas terrasses, ne tient pas compte de l'immense diversité existant dans l'alluvionnement et ne fait que transposer sommairement, sur le plan pédologique, une donnée aussi imprécise que celle d'alluvions récentes, figurant sur les cartes géologiques :il faut remarquer que les deux points de vue (pédologique et géologique), ne répondent pas aux mêmes préoccupations ; il s'ensuit que l'importance économique de ces sols, dans toute la vallée du Rhône (cultures fruitières, maraîchères, industrielles) réclame, pour une application pratique, une distinction poussée, basée surtout sur la texture et les données hydrodynamiques.

Le travail récent de R. GRAS (*Ann. agron.*, 1962, XIII, 2, p. 141-174), montre toute l'importance qu'il faut attacher à ces données pour l'établissement des plantations arboricoles.

L'imprécision des cartes géologiques sur la nature et l'origine de ces formations n'est pas la moindre cause des erreurs que l'on peut commettre en étudiant trop sommairement les sols qui s'y développent.

On a utilisé pour la description des profils, la nomenclature suivante, rappelée pour mémoire :

— A : Horizons humifères, les plus riches en matière organique ; caractère éluvial. On y distingue A_o qui représente l'accumulation de matières organiques et des horizons A_1, A_2, etc. successifs.

— B : Horizons d'accumulation (illuviaux) pouvant également comprendre plusieurs subdivisions B_1, B_2, etc.

— C : représente la roche-mère non altérée et C_1, C_2, etc. ses différents stades d'altération.

— G : représente les horizons de gley occupant la place des horizons B.

— *g* : horizon de pseudo-gley, différent du gley typique par sa genèse.

— Fe, Ca : horizons d'enrichisssement marqué en Fer, ou en Calcium.

— Le signe / indique un horizon de passage : Ca/C_1 représente par exemple le passage d'un horizon enrichi en calcium à la roche-mère en voie d'altération.

— D : représente un substratum différent du matériel parental, mais influençant le profil par sa présence.

— Les parenthèses () indiquent que l'horizon ainsi défini, ne possède que des caractères embryonnaires.

La classification retenue est inspirée de celle de KUBIENA *The Soils of Europe* de celle de AUBERT et DUCHAUFOUR (« XVe Congrès de la Science du Sol ». Vol. V. p. 597) et de remarques faites au cours de l'étude de diverses zones alluviales ou de terrasses.

2°) DESCRIPTION ET CARACTÉRISTIQUES DES PROFILS

On distinguera en premier lieu deux grandes divisions, comprenant chacune un certain nombre de classes, dont quatre seulement seront représentées dans la zone étudiée.

Division A : Sols à évolution semi-terrestre.

Classe A_1 : Sols bruts, sans horizon humifère net, ni horizon illuvial marqué.

Classe A_2 : Sols humifères d'alluvions sans formations de gley.

Il est bien est entendu que certains de ces groupes peuvent inclure des profils qui sont le terme de passage à des sols de la division B.

Division B : Sols à évolution terrestre.

Classe B_1 : Sols bruts.

Classe B_2 : Sols calcimorphes.

A) DIVISION DES SOLS A ÉVOLUTION SEMI-TERRESTRE.

Il s'agit de formations qui ne sont pas recouvertes en permanence par l'eau, mais dont les espaces lacunaires sont complètement ou partiellement remplis d'eau

(*Waterlogging*). On y distingue des sols tourbeux, des sols salés, des sols à humus brut (*Annoor*), des sols à gley typiques et enfin, seuls représentés ici, des sols bruts et des sols à humus doux sans gley.

A_1) *Classe des sols bruts*

Ce sont des sols à profil général (A) C, c'est-à-dire pour lesquels l'horizon A ne présente pas de formations humifères nettes et se caractérise seulement par une teneur légèrement plus élevée en matières organiques et par un humus embryon-

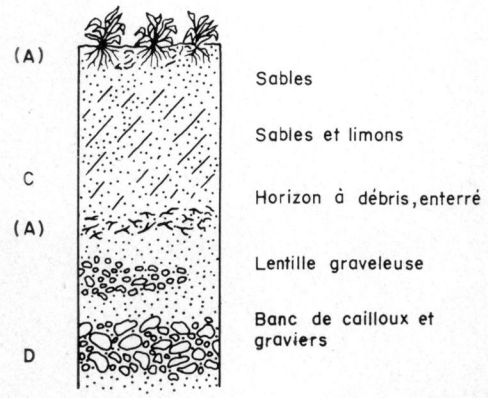


FIG. 2. — *Sol brut calcaire sur alluvions, avec sol enterré*

naire visible au microscope. L'horizon B manque également, mais le profil peut être caractérisé par la présence de gley : (A) G. On trouvera dans cette classe, les subdivisions suivantes :

Sols bruts d'alluvions fluviatiles calcaires.
Sols bruts d'alluvions fluviatiles calcaires légèrement gleyfiés.
Sols bruts d'alluvions secondaires à gley.

a) *Sols bruts d'alluvions fluviatiles calcaires.*

Les dépôts récents (alluvions sableuses le long des cours d'eau) donnent des sols très calcaires, non évolués par suite de leur jeunesse, et fréquemment submergés.

On ne distingue pas d'humus, et l'horizon (A) est à peine plus foncé que le reste du profil et marqué seulement par la présence de fines racines. L'horizon C est formé de sables clairs de teinte grise ou brun très clair. L'altération chimique y est nulle. Les variations dans la sédimentation peuvent être à l'origine de la présence de niveaux plus argileux ou limoneux, de bancs de cailloux et de graviers. Néanmoins, la texture ne devient jamais assez fine pour freiner le drainage alors que sables et graviers sont au contraire la cause d'une forte perméabilité (horizon D.)

En hiver, et pendant les mois pluvieux et de hautes eaux, la nappe remonte facilement et envahit totalement le sol (inondations fréquentes). Mais ce sol se ressuie vite. En été, ou par période de vent (mistral), il se dessèche rapidement. L'irrigation

y est primordiale et il faut prendre en considération leur texture grossière pour régler les apports d'eau :

— Par suite de la perméabilité, le drainage est rapide, sans risque de lessivage étant donné le faible degré d'altération des matériaux, la teneur très faible en colloïdes, l'activité organique réduite, et, par suite, la formation de complexes organiques solubles, lente. L'humidification par arrosage humectera rapidement une grande épaisseur de sol.

— L'humidité au point de flétrissement est très peu élevée par suite de la texture sableuse ou sablo-limoneuse de ces sols. Calculée à partir des constituants de

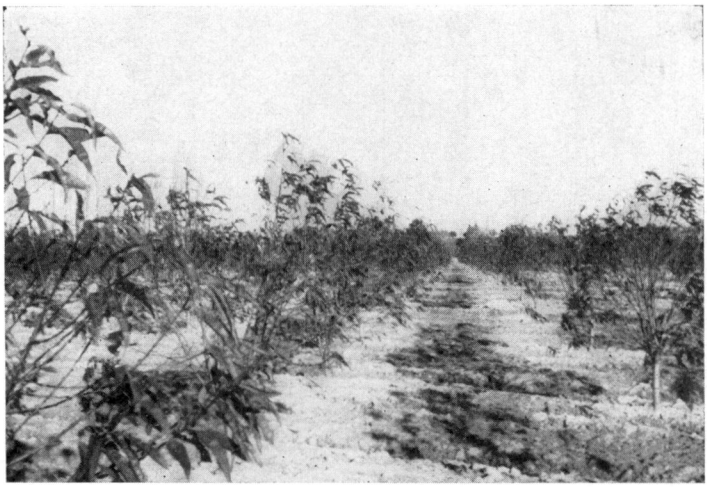


FIG. 3. — *Verger de pêchers sur sol brut d'alluvions calcaires* (*sondage A* 21)

l'analyse mécanique, elle varie de 2 p. 100 pour les sols à texture sableuse à 13 p. 100 pour les limons sableux.

— L'apport d'éléments fertilisants devra tenir compte de cette grande perméabilité pour éviter des entraînements d'engrais solubles lors des pluies, ou des arrosages.

Ce sont des sols pauvres en argile, de type sablo-limoneux à sableux, avec prédominance des sables fins et très fins. La présence des sables grossiers peut être due à des variations locales de sédimentation (sondage 12 de la zone A).

Le calcaire total y est élevé sans prédominance marquée du calcaire actif par suite de la texture grossière.

Il n'y a pas d'accumulation d'argile en profondeur ni d'horizon d'accumulation calcaire proprement dit.

La matière organique est généralement peu abondante dans l'horizon (A) dès que celui-ci est fréquemment travaillé et mélangé sur une vingtaine de centimètres.

Leur répartition suit les vallées actuelles des cours d'eau ou des trajets fluviatiles abandonnés depuis peu, et susceptibles d'être à nouveau fonctionnels en cas de hautes eaux et en l'absence de digues de protection.

Sur la rive gauche du Rhône, ils forment une zone de 1 km de large environ ; ils remontent le cours du Roubion jusqu'à Montélimar, puis celui du Jabron, en perdant peu à peu de leur importance. Enfin, les îles du Rhône ou les îles maintenant rattachées aux berges, présentent ce type de sol.

TABLEAU 2

Données analytiques (Sols bruts d'alluvions)

Sondages	A_{21} (Verger)			A_4 (Prairie)		D_5 (Friche)	
Profondeurs	0-20	20-40	40-100	0-25	25-70	0-20	20-70
Terre fine en %	100	100	100	100	100	100	100
Argile	6,8	7,9	2	6,9	10,9	5,9	6,6
Limon	18,9	27,5	6,2	19,7	34,3	20,7	26,1
Sables très fins 0,020 mm à 0,050 mm	29,8	37,3	20,8	18,8	31,3	26,2	32,7
Sables fins 0,050 mm à 0,200 mm	25,8	30,2	61,4	50,3	25,6	40	34,1
Sables grossiers 0,200 à 2,000 mm	17,6	0,2	10	5,6	0,7	7,3	2,1
Sables totaux	73,2	67,7	92,2	74,7	57,6	73,5	68,9
% de sables totaux							
Sables très fins	40,7	54,9	22,5	25,2	54,3	35,7	47,4
Sables fins	35,2	44,8	66,6	67,3	44,5	54,5	49,4
Sables grossiers	24,1	0,3	10,9	7,6	1,2	9,8	3,2
Calcaire total %	29,3	29,1	26,5	22,8	25	22,1	34,7
Calcaire actif %	5	4	3,5	4,2	6	5,5	10
pH	8,2	7,7	8,6	8,2	7,6		—
C organique ‰	5,5	5,2	3,8	12,5	6,6	14	5,4
N total ‰	0,56	0,41	0,2	1,3	0,3	1,3	0,55
C/N	9,9	12,7	19	9,6	8,2	10,8	9,8

L'ensemble des caractères ainsi définis, montre que ces sols très peu évolués sont des sols minéraux bruts à profil (A)C. Ce ne sont pas des sols climatiques et leur origine alluviale permet la caractérisation du type : *sol brut calcaire d'alluvions.* Synonymes : *Raw Warp Soil — Chalk Rambla.*

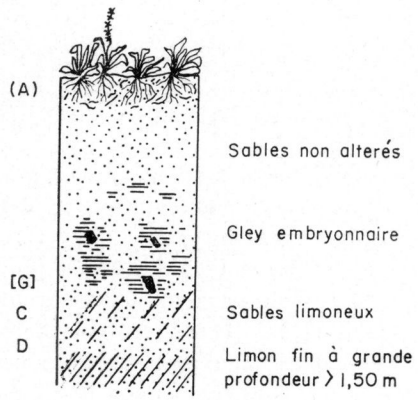


FIG. 4. — *Sol brut d'alluvions légèrement gleyfié*

b) *Sols bruts d'alluvions fluviatiles, calcaires, légèrement gleyfiés.*

Le profil de ces sols ne diffère fondamentalement du précédent que par la présence d'un horizon de gley, diffus, embryonnaire, de teinte gris-bleu avec taches brunes. Cet horizon, dû à la remontée de la nappe n'est pas visible sur le type précédent, mais existe peut-être en profondeur. L'altération chimique y est toujours très faible, bien que l'on y observe une légère augmentation du taux d'argile et le passage à une texture plus fine du type limon-sableux. Les caractéristiques hydrodynamiques sont analogues à celles des sols précédents avec toutefois une légère augmentation de la capacité de rétention. Ce sont des sols très calcaires, peu riches en matières organiques. Ils sont localisés sur des alluvions récentes du Rhône, en position légèrement plus élevée que les sols du premier type, ce qui pourrait leur assigner par rapport à ceux-ci une légère ancienneté se traduisant par un début d'évolution vers le sol à gley qui fait l'objet du paragraphe suivant. Terminologie : *sol brut calcaire d'alluvions, légèrement gleyfié.* Synonymes : *Raw Warp Soil — Slightly gleyed Chalk Rambla.*

TABLEAU 3

Données analytiques (Sols bruts légèrement gleyfiés)

Profondeurs	Sondage B_{30}						
	0-20	20-50	50-100		0-20	20-50	50-100
Terre fine en %	100	100	100				
Argile	13,6	10,8	9,5				
Limon	20,4	22,1	9,9	Calcaire total %	25,15	52,5	40,8
Sables très fins	—	17,6	23,1	Calcaire actif %	7,3	6,1	3,5
Sables fins	57,9	40,1	53,9	pH	7,9		
Sables grossiers	7,3	10,9	4,1				
Sables totaux	65,2	68,6	81,1				
% de sables totaux							
Sables très fins	—	25,6	28,5	Carbone °/₀₀	11,44	4,5	5,6
Sables fins	88,9	58,5	66,5	Azote °/₀₀	0,9	0,46	0,5
Sables grossiers	11,1	15,9	5	C/N	12,6	9,8	11,2

c) *Sols bruts d'alluvions, à gley.*

On trouve ce type de sol sur des formations variées, possédant toutefois un certain nombre de caractères communs : augmentation de la finesse de la texture, de la compacité, de l'influence de l'hydromorphie.

On peut distinguer des profils de limons sableux dans les alluvions récentes ou des colluvionnements à la base de terrasses à galets roulés (variété c_1 — fig. 5). Ces galets que l'on peut retrouver dans le sous-sol sont alors altérés et enrobés d'argile. On aura également des sols sur alluvions sablo-limoneuses récentes, mais peu épaisses recouvrant des marnes de colluvionnement (variété c_2 — fig. 5).

La nappe phréatique y reste généralement haute et le profil est très humide

(nappe à 80 cm — humidité forte jusqu'à 30 cm). Il peut exister dans le cas de prairies permanentes, un horizon (A_0) à peine marqué et formé de débris végétaux en surface. On trouve ensuite un horizon (A_1) peu développé, mais assez net.

Vers 15-20 cm, apparaît l'horizon G de couleur gris-bleu foncé, avec parfois

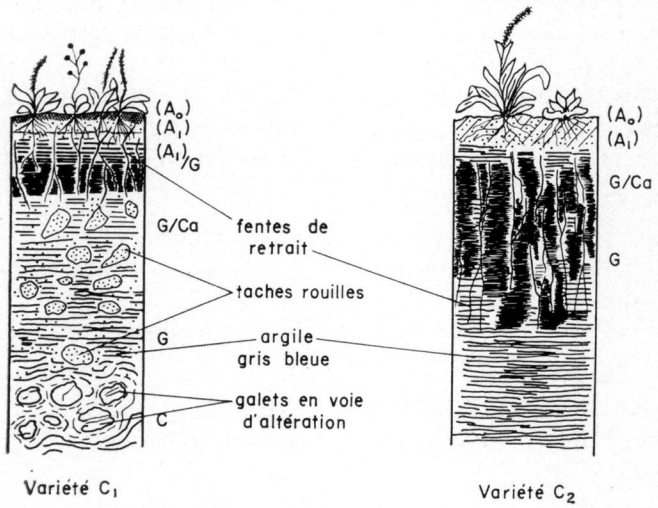


FIG. 5. — *Sols bruts à gley*

TABLEAU 4

Sols bruts calcaires à gley

Échantillons	A_7		A_{25}		A_{27}	
	1	2	3	4	5	6
Terre fine en %	100	100	100	100	100	100
Argile	2,7	17,3	9,9	25,8	7,5	21
Limon	41,3	48,4	17,5	26,5	26,2	32
Sables très fins	25,4	22,9	29,7	23,4	18,3	16,7
Sables fins	21,8	11,3	34	18,4	35,1	25,7
Sables grossiers	1,4	2,5	9,9	7,1	11	6
Sables totaux	48,6	36,7	73,6	48,9	64,4	48,4
% de sables totaux						
Sables très fins	52,3	62,3	40,4	47,8	28,4	34
Sables fins	44,9	30,8	46,2	37,6	54,5	52,5
Sables grossiers	2,8	6,9	13,4	14,6	17,1	13,5
Calcaire total %	8,5	6,8	22,2	17,8	17,1	34
Calcaire actif %	3	2	3,8	2,5	4,5	12
pH	—	—	8,1	8	—	—
C organique °/₀₀	14,51	9,76	8,6	4,75	10,4	6,95
N total °/₀₀	1,56	1,02	0,98	0,45	1,1	0,84
C/N	9,3	7,11	8,8	10,6	9,5	8,25

des taches rouilles. Au voisinage de la nappe cet horizon est humide, plastique, compact ; par dessiccation, il devient clair et se fendille verticalement, en grand. Pour certains profils, de petites concrétions calcaires de la grosseur d'un grain de blé peuvent se trouver dans l'horizon G (horizon G/Ca).

Par suite de leur texture, ces sols sont peu perméables dès que le gonflement par imbibition a colmaté les fentes. L'humidité au point de flétrissement est élevée et supérieure à 13 p. 100 pour l'horizon superficiel.

Trois profils typiques, correspondants aux analyses du tableau 4, sont décrits ci-dessous ; leur caractère commun est la présence d'un matériel argilo-limoneux, gris foncé, avec gley et fentes de retrait par dessiccation.

1°) *Profil* A_7.

0-20 cm : Horizon (A) gris à gris clair (échantillon 1),
20-60 cm : Horizon G/Ca, compacte, gris foncé avec fentes et petites concrétions calcaires (éch. 2),
— de 60 cm : Argile compacte, humide, non fendillée.

2°) *Profil* A_{29}.

0-10 cm : Horizon (A) gris, sableux (éch. 3),
10-100 cm : Horizon G avec fentes et cailloux (éch. 4).

3°) *Profil* A_{27}. (Prairie).

0-40 cm : Horizon (A)/G de couleur gris à gris-bleu (éch. 5),
40-100 cm : Horizon argileux compact G/Ca avec gley, gris-bleu et vermicules blancs (éch. 6).

Du point de vue analytique, ce sont des sols de limons sableux passant aux limons en profondeur.

Quant à la structure, généralement compacte, elle diminue la perméabilité et les échanges gazeux. Les taches rouilles d'oxyde ferrique, observables, indiquent souvent des textures localement plus grossières.

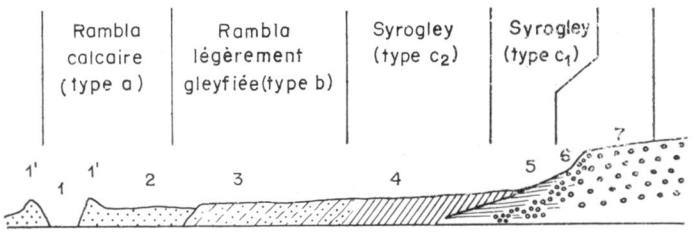


FIG. 6. — *Schéma de répartition des sols bruts d'alluvions*
1 : Lit actuel du fleuve (1' : digues)
2 : Alluvions modernes sableuses ou sablo-limoneuses
3 : Limons sableux plus anciens et limons d'épandage des hautes eaux
4 : Limons d'épandage anciens et colluvionnement de la basse terrasse n° 7
5 : Limons argilo-snbleux
6 : Cailloux altérés } Colluvionnement de la basse terrasse n° 7
7 : Basse terrasse

L'altération chimique est forte (altération de galets, libération de colloïdes, réduction des composés du fer) et il peut y avoir lessivage de CO_3Ca avec accumulation subséquente (horizon G/Ca) ou formation de nodules.

Le calcaire est élevé en surface lorsque le profil est complexe (variété c_2), plus faible dans tout le profil, lorsqu'il s'agit de roches mères argileuses provenant du lessivage oblique des terrasses et de l'altération de galets siliceux.

Malgré leur teinte plus foncée que les sols bruts d'alluvions précédents, ils sont pauvres en matières organiques ; l'activité biologique y est très faible : ce sont des terres froides et inertes. Ils se localisent dans la zone A, assez loin du fleuve (alluvions fines) et près des terrasses à cailloux roulés (colluvionnement et lessivage oblique) (fig. 6). Terminologie : *Sols bruts calcaires à gley*. Synonymes : *Raw gley soil-Calcareous Syrogley*.

A_2) *Classe des sols humifères d'alluvions sans gley*

Ce sont des sols à profil général A C, A (B) C ou ABC caractérisés par un horizon humifère net avec ou sans développement d'un horizon illuvial. Le caractère d'évolution semi-terrestre de ces sols, peut être un caractère fossile qui concilie leur mode d'évolution et leur situation topographique actuelle (cas des hautes terrasses fluviatiles).

On y distinguera deux sous-classes :

profil A C pas d'horizon illuvial (Paternia, Borovina, Smonitza).

profil avec un horizon (B) ou B. (Véga).

a) *Sols alluviaux rendziniques* (Borovina).

Il s'agit de sols de profil A C, présentant parfois un horizon de transition Ca/C, développé sur des alluvions calcaires. Ils sont très peu évolués, avec des processus d'altération chimique lents, mais avec une formation d'humus notable. Ils sont généralement sableux et caillouteux, parfois limono-sableux.

La teneur en matière organique est élevée dans les 20 premiers centimètres et baisse considérablement par la suite (horizon C). Le sol est de « peu calcaire » à « calcaire », et l'est généralement plus en profondeur. Ce type est très peu représenté à l'état pur ; par contre, des formes de transition avec les sols bruts calcaires et les

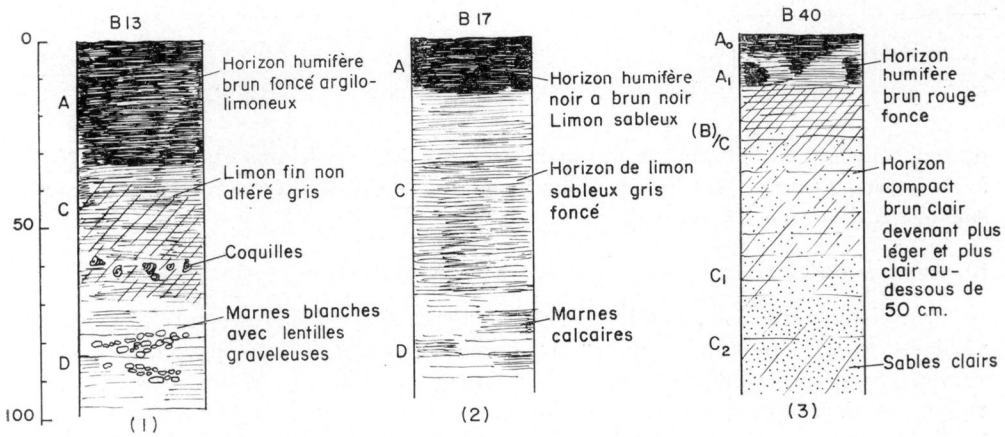


FIG 7. — *Sols alluviaux rendziniques. (Borovina)*
(1) Sol brut d'alluvions, calcaire, passant à un sol rendzinique
(2) Borovina
(3) Sol alluvial rendzinique passant à un sol brun d'alluvions

sols bruns d'alluvions à nappe sont plus fréquents. La Borovina est d'ailleurs le passage du premier au second type.

Les variétés de passage au sol brut d'alluvions sont les plus calcaires. Dans la zone de Montélimar, ces sols se trouvent sur des alluvions fines de types limons sableux fins, généralement peu épaisses et surmontant des lits caillouteux, sableux

TABLEAU 5

Analyses de trois sols alluviaux rendziniques

Sondages	B_{13}			B_{17}			B_{40}		
	0-30	35-70	70-	0-15	15-70	70-	0-20	20-80	80-
Terre fine en %	100	100	100	100	100	100	100(1)	100	100
Argile	23,9	16,8	20,6	12,7	19,5	4,9	10,5	7,75	10,5
Limon	45,37	47,9	48,8	25,4	21,3	7,8	11,2	17,8	7,6
Sables très fins	—	21,1	18,3	—	19,5	9,3	17,6	19,4	8,9
Sables fins	29,12	10,5	9,7	58,9	34,1	52,7	45,8	26,4	49,6
Sables grossiers	3,82	6,4	4,2	4,5	7,6	25,2	8,3	28,8	24,9
Sables totaux	32,94	38	32,2	63,4	61,2	87,2	71,7	74,6	83,4
% de sables totaux									
Sables très fins	—	55,5	56,8	—	31,8	10,6	24,5	25,9	10,6
Sables fins	88,4	27,6	30,2	92,8	55,7	60,4	63,7	35,4	59,4
Sables grossiers	11,6	16,8	12,8	7,2	12,5	28,8	11,8	38,7	29,8
Calcaire total %	32,54	40,5	48,16	9,48	8,7	17,9	26	23,5	24,9
Calcaire actif %	6,3	12	15,25	2,4	2,5	1,5	4	4	2
pH	7,8	8	8	7,3	7,5	7,7	7,3	8	7,3
C organique ‰	17,8	12,2	5,66	28	5,06	2,88	29,3	6,1	5,06
N total ‰	1,5	1,33	0,5	2,34	0,56	0,33	2,58	0,51	0,5
C/N	11,87	9,8	11,3	11,9	9	8,75	11,3	11,8	10,1

(1) Matières organiques : 5,2

ou marneux qui conditionnent en partie les caractères hydriques du profil. Mêlées à ces limons ou des sables fins de colluvionnement, ces sols dérivent vers les types sols-bruns d'origine allochtone.

b) *Sols bruns d'alluvions à nappe.*

On distinguera dans ces sols de couleur ocre jaune à rouge plusieurs sous-types et variétés, dont le caractère commun est de présenter un horizon B plus ou moins développé, mais observable. On donnera à ces sols le nom de Véga (HUGUET DEL VILAR, 1927), qui s'applique à des sols où l'altération chimique a été ou est intense, dont la couleur s'étale de l'ocre jaune au rouge, et formés sur des alluvions fluviatiles.

b_1) *Véga autochtone brune.* — Cette variété et les suivantes vont présenter dans cette étude une grande extension.

Les alluvions anciennes formant terrasses (plus ou moins mêlées à des lœss) ont subi une action hydromorphe très marquée dans le passé, et, bien qu'elles ne soient plus recouvertes par les hautes eaux, l'engorgement de leurs horizons inférieurs est encore net durant les saisons pluvieuses.

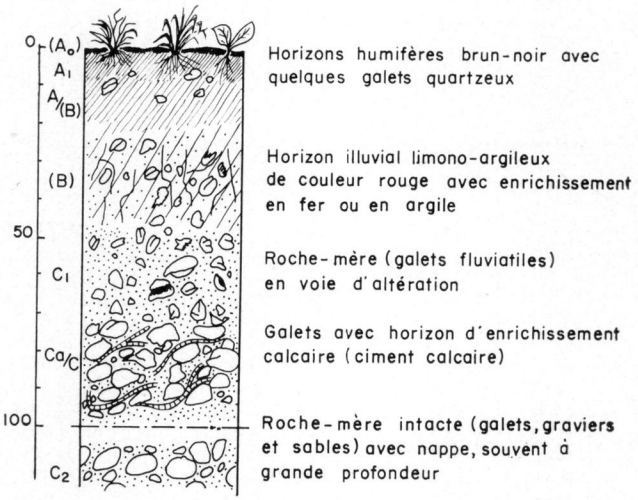


FIG. 8. — *Sol brun d'alluvions à nappe, sur cailloutis fluviatile*

Il s'en est suivi une intense altération chimique ; les silicates de fer et d'alumine, hydrolysés, ont libéré des colloïdes argileux et des hydroxydes de fer et d'alumine ; les roches basiques et les calcaires ont donné naissance à du carbonate de Calcium soluble qui a été fortement lessivé des horizons supérieurs. Par suite de la texture grossière du sédiment, une bonne aération a permis à la fois la formation d'humus, la migration de complexes humo-minéraux et l'oxydation des oxydes ferreux libérés.

Du point de vue profil, on observe schématiquement des horizons A humifères de couleur brune, un horizon (B) brun à brun-rouge, des horizons C_1, C_2, etc. représentant des stades variés d'altération de la roche-mère. On peut, au surplus, observer des horizons Ca résultant de l'accumulation du calcaire et formant avec les galets un véritable horizon illuvial (donc Ca/B), le dépôt calcaire étant sans doute lié à l'existence ancienne plus ou moins permanente d'une nappe ou d'un horizon engorgè, légèrement inférieur.

Cette description correspond au schéma de la figure 8. Les horizons A et B sont très souvent décalcifiés, mais il arrive, que, par apport, les horizons supérieurs soient enrichis en limons de colluvionnement ou en sables éoliens, ce qui a pour effet d'augmenter superficiellement la teneur en calcaire ou de diminuer les proportions d'argile et d'éléments très grossiers.

On peut donc dire que cette variété qualifiée d'autochtone, parce qu'elle se trouve sur des alluvions en place, bénéficie d'apports étrangers, qui, dans le cas présent, entachent d'une certaine erreur sa véritable identification. C'est pourquoi nous préférerons appliquer à l'horizon (B) le qualificatif « embryonnaire », car sa dépendance vis-à-vis de C n'est pas absolue ; il y aurait en somme superposition d'un profil A B C autochtone et d'un profil A (B) de sol brun allochtone. Les caractéris-

tiques chimiques du profil seront donc différentes suivant le degré d'homogénéité des matériaux. Il semble d'ailleurs que cette remarque s'applique à de nombreux sols sur galets fluviatiles.

Le sondage A_{36}, présente trois horizons différenciés :

— de 0 à 15 : Un horizon A sableux légèrement calcaire, avec moins de galets qu'en profondeur, et de couleur brune.

TABLEAU 6

Données analytiques pour deux sols bruns d'alluvions, à nappe

Sondages	A_{36}			A_{31}			
	A	B	C/Ca	A	(B)	C_1	C/Ca
Terre fine en % ...	64	85	97	100	100	39	20
Argile	5,54	22,9	3,6	9,16	12,11	14,43	15,91
Limon	9,32	11,6	10,8	17,2	31,72	36,3	20,8
Sables très fins	17,59	12,7	7,9	34,94	27,10	20,7	11,87
Sables fins.....	46,89	38,7	5,9	35,17	22,87	13,6	14,7
Sables grossiers	18,90	13,4	74,8	1,47	8	14	36,75
Sables totaux	83,38	64,8	88,6	71,58	57,98	48,3	63,32
% de sables totaux							
Sables très fins	21,1	19,5	8,98	48,8	46,7	42,8	18,7
Sables fins.....	56,2	59,7	6,6	49,1	39,4	28,1	23,2
Sables grossiers	22,6	20,7	84,4	2,05	13,8	29	58
Calcaire total.....	2,52	0,25	26,96	3,23	0,42	0	8,3
Calcaire actif	0,75	0	2,5	0,5	0	0	2
pH	7,2	7,3	8,7	7,8	7	6,8	7,8
Carbone	11,05	4,65	—	10,13	7,34	8,87	7,98
Azote.....	1,18	0,43	—	1,14	0,65	0,9	0,83
C/N	8,9	10,8	—	8,9	11,29	9,7	9,6

— de 15 à 70 : Un horizon brun clair, décalcarifié, enrichi en argile et où les éléments grossiers régressent.

— de 70 à 100 : La roche-mère en voie d'altération, avec beaucoup de galets et des sables quartzeux grossiers provenant de leur désagrégation mécanique. La teneur en calcaire y est très élevée. Horizon Ca/C.

Le sondage A_{31}, est analogue, mais l'horizon illuvial y est moins net. L'altération chimique et le lessivage de CO_3Ca ont cependant été très poussés, mais le fait que l'on trouve peu de galets jusqu'à 70 cm, indique la possibilité d'un apport colluvial, confirmée par la forte teneur en sables très fins et en limons.

— de 0 à 15 cm : Horizon A brun clair, presque sans galets.

— de 15 à 65 cm : Horizon (B) brun-rouge, argileux, fendillé, compact, avec quelques rares galets.

— de 65 à 85 cm : Horizon d'altération avancée de la roche-mère, galets désagrégés et sables.

— de 85 cm à plus : Roche-mère en voie d'altération avec augmentation notable des sables grossiers (arène) et accumulation de calcaire sous forme de ciment à la surface et autour des galets.

Ces sols sont pratiquement en dehors des zones d'inondation, mais ils peuvent localement, en périodes très humides, être partiellement engorgés ; leur grande perméabilité leur permet de s'essuyer rapidement, mais ils craignent un peu la sécheresse en saison sèche. Ces qualités hydriques permettent leur utilisation comme terres arables (cultures maraîchères, vignes de coteaux, céréales). Leur répartition est approximativement celle des terrasses fluviatiles, là où les apports allochtones ont été les moins importants.

b_2) *Véga allochtone brune.* — On trouve maintenant une deuxième variété des sols bruns d'alluvions à nappe qui se différenciera de la première par la nature de ses matériaux d'origine. Alors que les « végas » autochtones sont issues de sédiments fluviatiles ayant subi sur place l'altération chimique, les « végas » allochtones proviennent des matériaux déjà altérés qui ont formé les sols bruns (terres brunes) sur les plateaux.

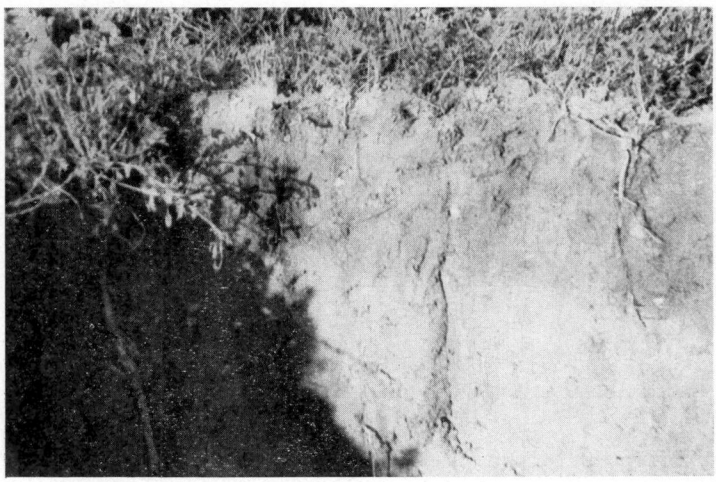


FIG. 9. — *Sol brun d'alluvions, à nappe, allochtone*

C'est ainsi que l'évolution des lœss, des marnes, des éboulis calcaires (vers des sols terrestres), contrariée par l'érosion, a contribué à former des dépôts souvent profonds, présentant parfois des profils enterrés. Ce matériel détritique peut reposer sur des cailloutis fluviatiles et le remaniement de l'ensemble fait disparaître l'hétérogénéité originelle (à première vue) et l'on passe alors à un sol qui semble être une véga autochtone.

Mais, lorsque le dépôt est important, les cailloux n'apparaissent qu'en profondeur, jouant le rôle d'horizon D, s'il peut agir sur la dynamique du profil. On a alors la succession suivante (sondage B_{64} et B_{65} par exemple).

— de 0 à 25 cm : Horizon A brun-rouge humifère sans cailloux.

— de 25 à 55 cm : Horizon (B_1) brun rouge sans cailloux.

Horizon (B_2) rouge-brun remanié avec des éléments des galets fluviatiles altérés.

— de 55 à 90 cm : Horizon D/Ca. Galets fluviatiles peu altérés avec accumulation de calcaire sous forme de poudre et de nodules légèrement indurés.

TABLEAU 7

Sols bruns d'alluvions allochtones

Sondages	B_{65}				B_{64}	
Horizons	A	(B_1)	(B_2)	D/Ca	(A)	(B)
Terre fine en %	100	100	74	50	100	100
Argile	3,9	8	10,4	4,9	4,6	6,9
Limon	11,9	8,6	12	13,4	7,8	9,2
Sables très fins	11,4	11,4	11,4	10,6	—	12
Sables fins	42,2	39,7	38,1	30,7	59,2	44,7
Sables grossiers	29,7	31,8	26,9	39,4	27,2	28
Sables totaux	83,3	82,9	76,4	80,7	86,4	84,7
% de sables totaux						
Sables très fins	13,7	13,7	14,9	13,2	—	14,2
Sables fins	50,6	47,8	49,9	38,1	68,6	52,7
Sables grossiers	35,6	38,4	35,2	48,7	31,4	33,1
Calcaire total	0,9	2,5	1,3	24,2	0,6	0,45
Calcaire actif	0	0	0,2	3,8	0	0
pH	7,6	7,8	7,3	8,3	7,7	7,6
Carbone	10,45	5,38	1,58	—	9,81	4,27
Azote	0,82	0,45	0,2	—	0,76	0,43
C/N	12,7	11,9	7,9	—	12,9	9,9

— de 0 à 20 cm : Horizon (A) sablo-limoneux presque sans cailloux.

— de 20 à au-dessous : Limon sableux homogène jaune-brun sans cailloux.

Ces sols, généralement peu calcaires, puisqu'ils proviennent de terres brunes décalcifiées, n'ont pas de véritables horizons C ; en effet, ils ont été éloignés de leur roche-mère et leurs horizons inférieurs sont les horizons B des sols bruns érodés. Leur texture sableuse ou sablo-limoneuse favorise les échanges gazeux, la circulation de l'eau et de la pénétration des racines.

b_3) *Limons bruns alluviaux.* — Lorsque les matériaux d'origine proviennent d'argiles brunes de décalcification ou de lehms bruns (décalcification des lœss), on observe un profil analogue aux sols bruns d'alluvions, allochtones, à profil A (B) ou A (B) D, de caractère neutre ou légèrement acide.

L'horizon A est en général pauvre en humus, mais l'horizon B minéral est le plus souvent très profond. Le cailloutis peut servir d'horizon D à des profondeurs variables. Ces sols ne diffèrent des précédents que par leur origine qui leur attribue une texture plus limoneuse, plus dense. On les trouve dans des petits vallons remplis

de colluvions fines ; on ne peut guère affirmer qu'ils existent à coup sûr dans le périmètre étudié ; toutefois deux profils assez semblables dont les analyses sont données au tableau 8, semblent pouvoir s'y rapporter.

b_4) *Conclusions à l'étude des sols bruns à nappe.* — Ce type de sol, avec ses deux variétés principales (d_1 et d_2) va se trouver sur toutes les alluvions fluviatiles de la vallée du Rhône et sur les alluvions issues des paléosols et des terres rouges.

Bien que son extension géographique principale soit les pays méditerranéens, il faut admettre l'extension de ces sols bruns à nappe (actuels ou fossiles) à des régions moins méridionales. Il s'ensuit qu'un sol sur terrasse (qu'il soit rouge ou brun) ne doit pas être obligatoirement qualifié de « méditerranéen », d'autant plus que nous avons vu la part importante des apports dans la genèse des horizons B. Une étude détaillée d'un tel profil montre que souvent l'apport ayant porté sur les éléments

TABLEAU 8

Limons bruns d'alluvions

Sondages	A_{30}		A_{38}		
Horizons	A	(B)	(A_1)	(B)	D
Terre fine en %.....	93	98	100	55	25
Argile	12,4	13	8,1	20,3	23,5
Limon	15,2	28,7	25,3	26,4	15,6
Sables très fins.....	21,1	16,8	28,4	17,2	10,8
Sables fins	24,7	43,4	29,9	29,7	25,1
Sables grossiers.....	24	0,2	6,3	7,5	23,4
Sables totaux	69,8	60,4	64,6	54,4	59,3
% de sables totaux					
Sables très fins.....	30,2	27,8	44	31,6	18,4
Sables fins	35,4	71,8	46,3	54,6	42,8
Sables grossiers	34,4	0,4	9,7	13,9	39,3
Calcaire total	1	0	2,1	0	0,5
Calcaire actif.....	0,2	0	0,6	0	6
pH.....	7,3	6,9	7	6,8	6,6
Carbone	14,76	6,9	9,82	5,28	—
Azote	1,25	0,83	0,98	0,47	—
C/N	11,8	8,3	10	11,2	—

A_{30} : Profil pratiquement homogène de 0 à 100 cm. Horizon A visible de 0 à 15 environ.

A_{38} : Profil jaune brun homogène jusqu'à 45 cm avec un horizon A_0 de 0 à 15 cm, un horizon (A), de 5 à 30 cm, et en-dessous de 45 cm, des graviers cimentés en un conglomérat par un matériel argileux gris clair (horizon D).

fins et très fins, la nature de l'argile varie des horizons A et B, aux divers horizons C, et la nature des pigments (oxydes ou hydroxydes rouges ou jaunes) varie corrélativement.

C'est pourquoi nous faisons des réserves en ce qui concerne la présence dans la région de Montélimar de véritables sols bruns ou rouges d'alluvions autochtones, la disparition des lehms rubéfiés et la dénudation des massifs crétacés voisins suffisant à justifier la coloration du profil. Toutefois, on pourra considérer comme relativement autochtones, les sols :

a) sur cailloutis fluviatiles, avec galets dans tout le profil, y compris dans l'horizon A.
b) de texture relativement grossière (excluant les apports massifs d'éléments fins) dans les horizons B,

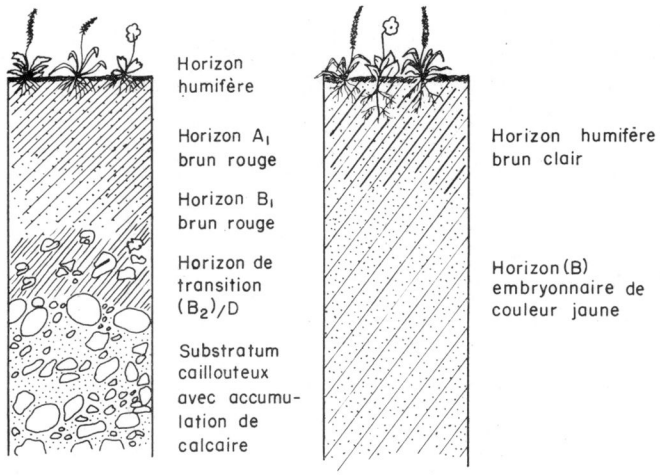


FIG. 10. — *Sols bruns allochtones avec et sans substratum fluviatile*

c) avec des galets en voie d'altération actuelle ou passée visible,
d) situés principalement sur les plus anciennes terrasses,
e) possédant au maximum, les caractères de profils de sols évolués, homogènes, et matures, c'est-à-dire des horizons A, B, C, Ca ou G bien marqués.

c) *Autres types non représentés.*

Il faut citer ici pour mémoire, les sols alluviaux, à nappe, déficients en calcium (Paternia), les sols alluviaux humifères, apparentés aux tchernozem (Smonitza), et, parmi les sols bruns à nappe, les sols rouges d'alluvions de profil A (B) ou (A) (B) formés sur des matériaux fins colluviaux.

B) DIVISION DES SOLS A ÉVOLUTION TERRESTRE.

Il s'agit de formations qui ne sont pas (ou n'ont jamais été) recouvertes par les eaux, qui ne sont pas engorgées en permanence, bien que pour certains types, il peut y avoir un aspect pseudohydromorphe dans des horizons particuliers.

On y trouve des sols bruts, des sols de steppe, les rendzines, les sols lessivés, etc, etc.

Seront représentés ici, les sols bruts à évolution terrestre, les sols calcimorphes non hydromorphes (sols rendziniques).

B_1) *Classe des sols bruts*

Le profil est du type (A) C, c'est-à-dire sans horizon humifère visible (à condition qu'il ne s'agisse pas d'un profil tronqué) et sans horizon illuvial B, par suite du faible taux d'altération chimique.

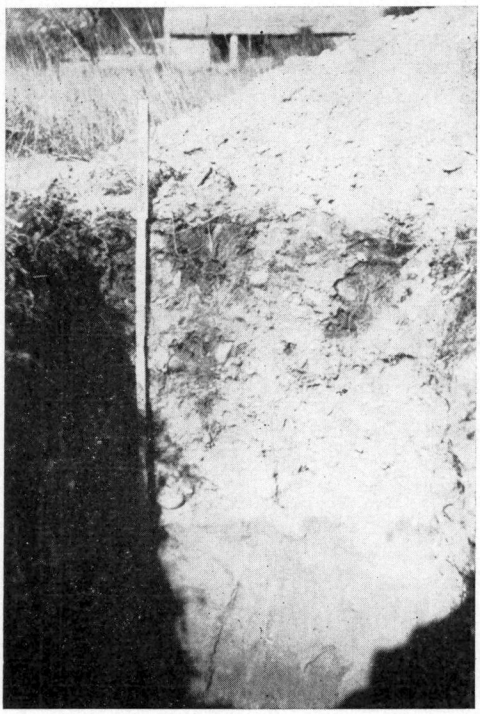


FIG. 11. — *Sol squelettique (régosol) sur cailloutis fluviatile*

a) *Sols bruts des régions désertiques ou arctiques.*

Yerma et Rawmark (pour mémoire).

b) *Sols bruts de la zone tempérée* (Syrosem).

Ces sols peuvent se trouver sur lœss (pour mémoire), sur roches siliceuses déficientes en chaux (sols bruts siliceux, pour mémoire), enfin sur roche carbonatée (syrosem calcaire).

Syrosem calcaire.

On reconnait ce sous-type à son profil ne comportant qu'un horizon (A) embryonnaire passant aux horizons C_1, C_2 ou Ca. Selon la texture de la roche-mère, on distinguera comme variétés :

les régosols sur roche-mère sableuse ;
les lithosols sur roche-mère caillouteuse.

En l'occurence les seuls sols squelettiques que nous trouverons ici sont des sols sur sables colluviaux calcaires provenant soit des sables et mollasses miocènes, soit des éboulis fins calcaires des massifs urgoniens (zone A Sud, zone C Nord et Est).

Un bon profil est celui du sondage C_4 qui donne :

— de 0 à 15 : Horizon (A) brun-jaune sableux fin ;

— de 15 à 30 : Horizon C_1 brun-jaune clair sableux ;

— de 30 à 90 : Horizon C/Ca brun très clair, très sableux avec CO_3Ca diffus.

L'altération chimique se limite à un lessivage partiel du calcaire.

Le matériel d'origine repose généralement sur des dépôts fluviatiles à galets qui peuvent servir d'horizon C, et il augmente d'épaisseur en passant aux alluvions récentes dans le lit majeur des cours d'eau où se forment les sols bruts d'alluvions.

La teneur en matière organique est très faible, sur une épaisseur de quelques centimètres seulement et la texture est toujours grossière.

TABLEAU 9

Analyse d'un régosol (sol brut)

Sondages	C_4				C_4		
Horizons	(A)	C	C/Ca		(A)	C	C/Ca
Terre fine en %	100	100	100				
Argile.....	10,8	7,7	3,6	Carbone	10,2	2,2	0,9
Limon.....	10,6	8,7	1,3	Azote.....	0,89	0,3	0,1
Sables très fins	18,4	14,4	2,4	C/N	11,5	—	—
Sables fins	51	52,4	38,8	Calcaire total.....	10,1	16,7	26,5
Sables grossiers	9,3	15,1	53,4	Calcaire actif	3	3	5,5
Sables totaux.....	78,7	81,9	94,6	pH	7,9	8,1	8,1
% de sables totaux							
Sables très fins	23,4	17,6	2,5				
Sables fins	64,8	64	41				
Sables grossiers.....	11,8	18,4	56,4				

Dans certains cas, ce sont des alluvions sableuses récentes qui supportent un cailloutis colluvial très sableux. Le sol est encore plus jeune dans ce cas et on n'observe pas de lessivage marqué de CO_3Ca (fig. 11 — sondage A_{63}).

Ces sols calcaires, par suite de la décomposition rapide de la matière organique, n'ont pas de réserves minérales notables et, craignant en été la sécheresse, ils seront difficiles à utiliser.

On trouve accessoirement des lithosols sur calcaire urgonien le long de la bordure Sud de la zone C.

B_2) *Classe des sols calcimorphes rendziniques*

Sur roches-mères calcaires, on observe des sols à profil A C, saturés en Ca (ou Mg), classés sous le nom de rendzines.

Surmontés d'un horizon A, ils passent ensuite à des horizons C, sans intermé-

diaire. On les différencie des chermozems par le fait qu'on les trouve en dehors de la zone des steppes et qu'ils ne se forment que sur des roches calcaires, gypseuses, dolomitiques ou à silicates calciques (Pararendzine).

Un certain nombre de types de rendzines sont possibles mais n'intéressent pas la zone étudiée. Par contre, on a rangé dans cette classe, les sols dont le profil évolue vers A (B) C ou A B C et qui constituent les *sols bruns calcaires*. La présence de cet horizon B permettrait également de les classer parmi les sols bruns dont ils formeraient le type spécial des sols bruns calcaires.

Assez limités dans leur extension, ils occupent les affleurements et les buttes témoins de sables et de mollasses miocènes près de Malataverne (zone A) et à l'est de Montélimar (zone C). L'action de l'érosion tend à réduire l'horizon A, mais l'hori-

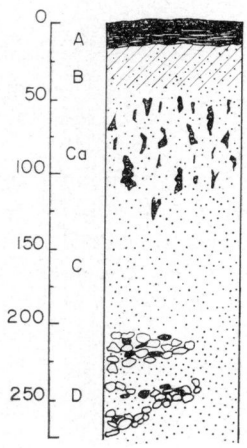


FIG. 12. — *Sol brun calcaire sur sables calcaires*

TABLEAU 10

Sol brun calcaire sur sables calcaires

Sondages	N E Châteauneuf-du-Rhône (Lieu dit : Lalabre)						
Horizons	A	B	Ca		A	B	Ca
Argile	11,3	10,6	3,2	Calcaire total	6,58	1,1	29,8
Limon	14,5	21,2	4,5	Calcaire actif	1,75	0	2,25
Sables très fins	14,2	13,5	13,1	pH	7,6	7,2	—
Sables fins	49,2	48,8	59,1	Carbone	11,58	3,75	—
Sables grossiers	9,8	7,9	18,7	Azote	0,83	0,2	—
Sables totaux	73,2	70,2	90,9	C/N	13,9	18,7	—
% de sables totaux							
Sables très fins	19,3	19,2	14,5				
Sables fins	66,9	69,6	65				
Sables grossiers	13,3	11,2	20,5				

zon B est généralement assez net ; par contre, le colluvionnement peut secondairement enrichir en carbonates les horizons A et B. Ce sont des sols perméables, à point de flétrissement bas, avec un humus calcique riche, mais leur position en haut de pente, les rend sujets à l'érosion, lorsqu'ils sont cultivés.

La faible extension des sols à évolution terrestre dans le périmètre d'irrigation prévu, ne donne pas une idée de leur répartition dans la vallée du Rhône, où ils se rencontrent fréquemment avec les rendzines et certains sols ferrugineux de climat chaud (plus ou moins relictes).

IV. — FACTEURS NATURELS

1°) Introduction

L'étude des sols qui précède peut-être reliée à différents facteurs physiques pour déduire les possibilités de réussite d'une culture déterminée, compte tenu de son opportunité économique.

Depuis la fin de la rédaction de la première partie, nous avons eu l'occasion d'observer dans cette région, des cas d'inadaptation culturale, en particulier des accidents de chlorose, de carence, ou des phénomènes dépressifs momentanés qui nous conduisent à envisager non pas des vocations culturales, mais seulement, des possibilités, voire même de définir des zones d'interdiction.

Nous tendrons donc à indiquer autant que possible, les défauts du sol qu'il faut corriger pour atteindre des résultats satisfaisants, et ceux auxquels on ne peut remédier et qui limitent ainsi l'utilisation de certains modes de cultures.

2°) Le climat

a) *Pluviosité.*

Les moyennes relevées à Montélimar, c'est-à-dire, au cœur de la région étudiée, indiquent une pluviométrie supérieure à la moyenne française, de 968 mm avec un

TABLEAU II

Données climatiques (Montélimar)

	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	Moy.
Pluviométrie.....	58	40	75	76	98	48	50	82	137	117	100	76	968
$\frac{\text{Jours d'orage}}{\text{Jours de pluie}} \times 100$	2,1	6,6	8,7	15,5	3,6	57,5	77	59,3	47,4	19,8	2,7	2,1	25
Température													
Maxima	7,6	9,5	14,2	17,6	21,4	25,7	29	28	23,7	18,2	12,3	7,9	17,9
Moyenne.....	4,3	5,1	9,2	12,1	15,6	19,5	22,4	21,7	18,5	13,6	8,6	4,9	13
Minima	0,9	1,4	4,0	9,8	9,8	13,4	15,8	15,4	13,1	8,9	4,9	1,9	8

maximum en septembre, un autre en mai, deux minimum : l'un en février, l'autre en juillet (fig. 13 et tabl. 11).

Le minimum d'été correspond bien à l'influence méditerranéenne, avec atténuation due à une transition avec le domaine continental.

En général, la répartition des pluies et leur intensité doit assurer une alimentation en eau satisfaisante pour les cultures à faibles besoins, mais cette alimentation est souvent insuffisante pour des plantes à système radiculaire profond, ne bénéficiant pas d'une nappe proche, et, à grande surface évaporante. La fréquence des pluies orageuses en juin, juillet et août, indiquent également pendant ces trois mois d'été, une répartition irrégulière des précipitations, qui peut ainsi conduire à de longues périodes de sécheresse.

b) *Températures.*

La moyenne annuelle est de 13° (max. 22°4 en juillet et min. 4°2 en janvier), marquant une différence nette sur le climat méditerranéen, qui limite l'extension de l'olivier et des primeurs de plein champ.

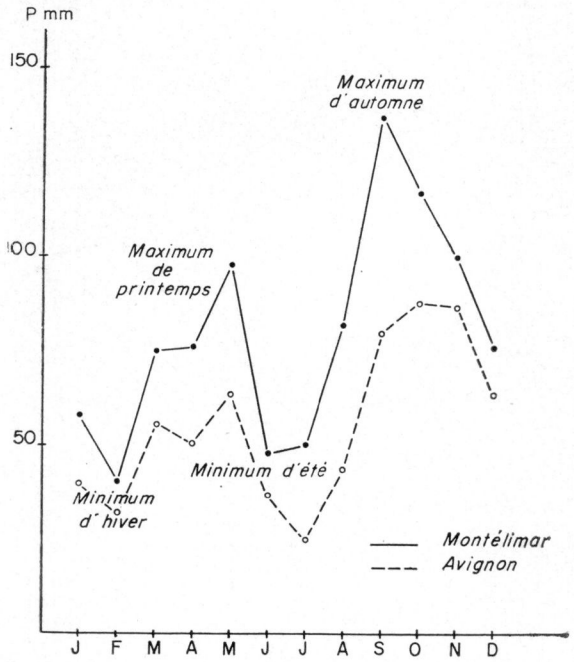


FIG. 13. — *Pluviométrie mensuelle (Montélimar)*

c) *Indices climatiques calculés.*

Malgré la diversité des microclimats possibles par suite du relief, on peut admettre, pour ce bassin, très élargi au niveau de Montélimar, l'extension des valeurs 968 mm et 13° pour les précipitations et la température moyenne.

L'indice d'aridité de DE MARTONNE, donne alors :

$$A_2 = \frac{P}{T + 10} = 42.$$

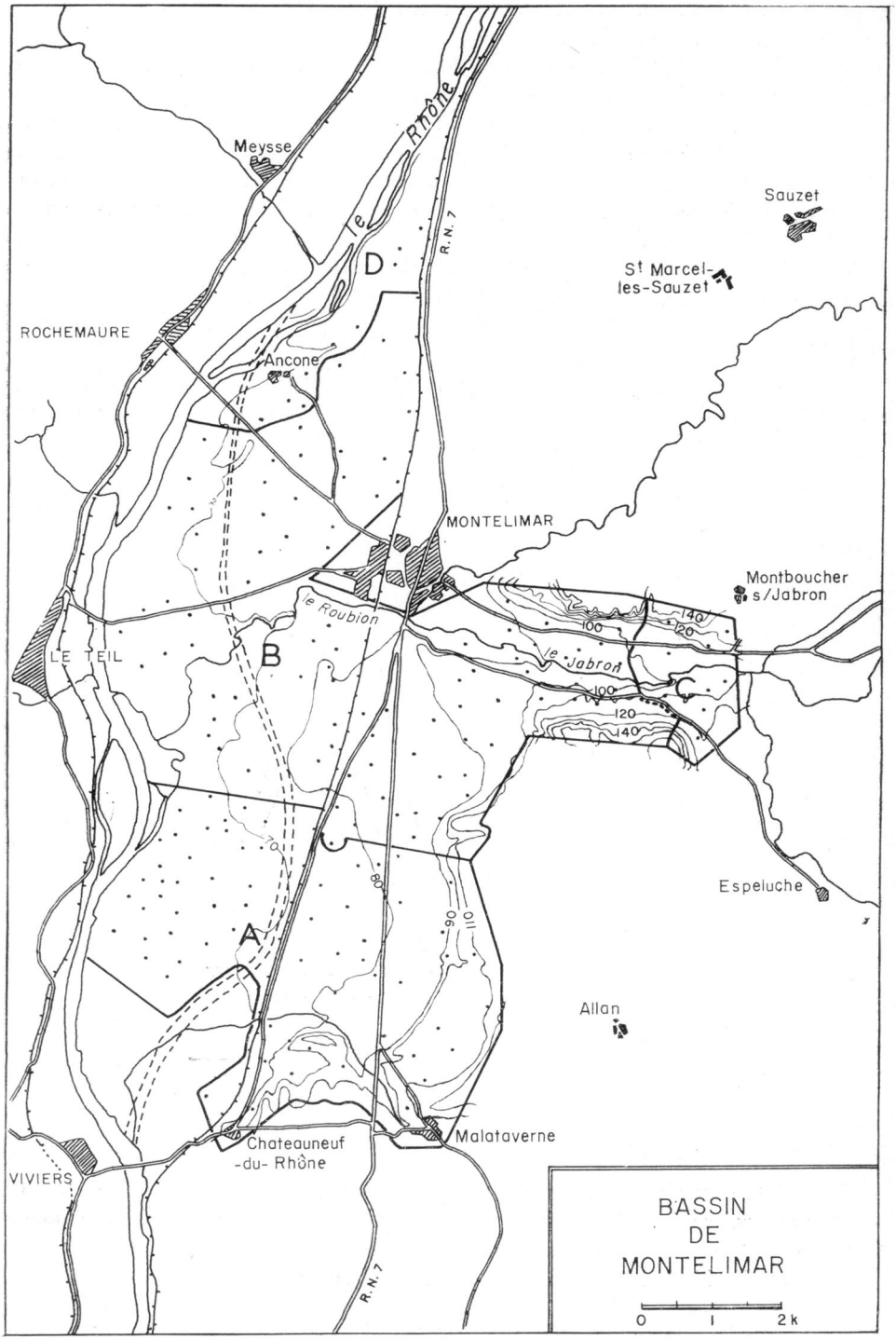


FIG. 14. — *Plan d'ensemble et localisation des profils*

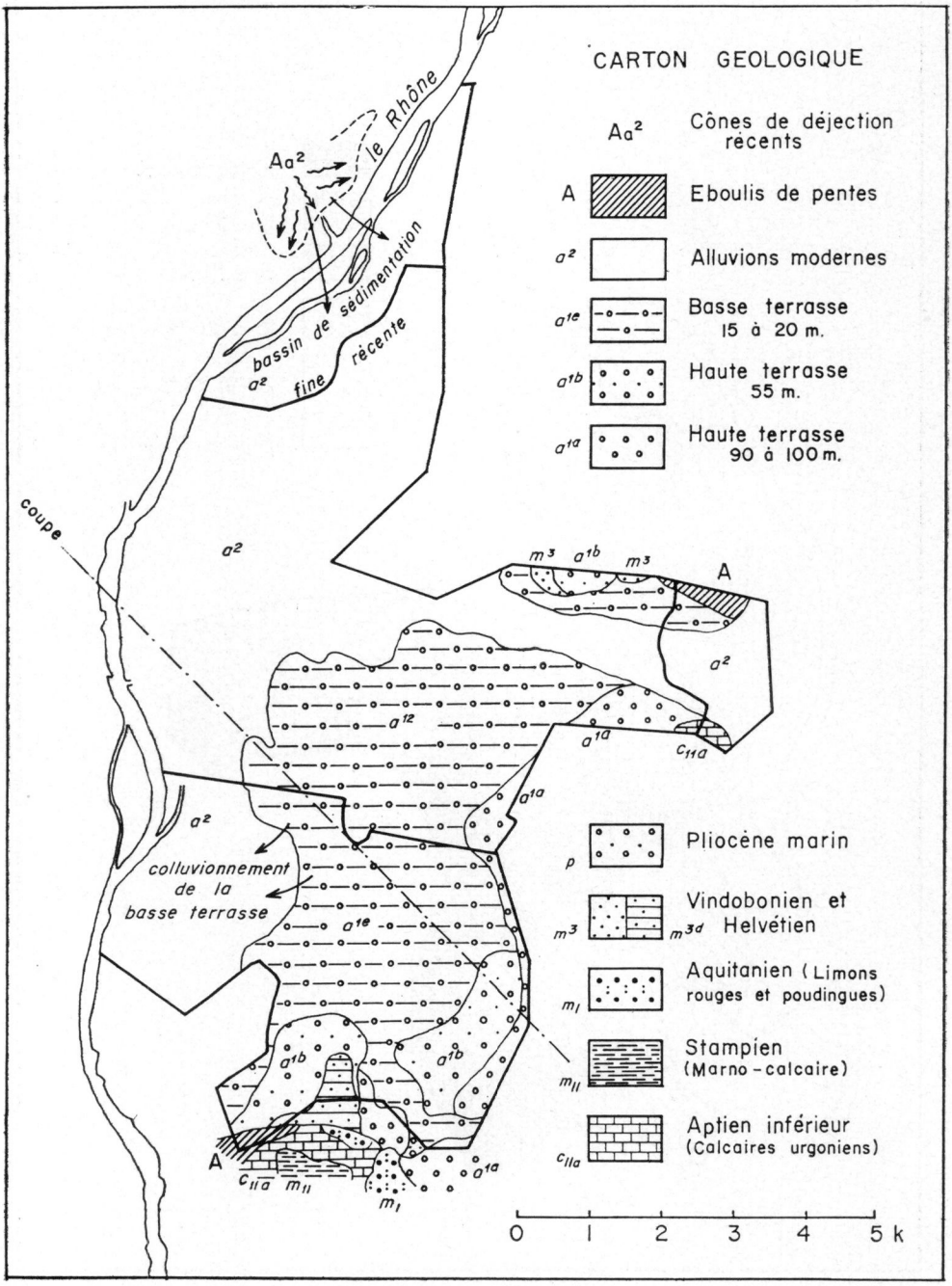


FIG. 15. — *Carte géologique*

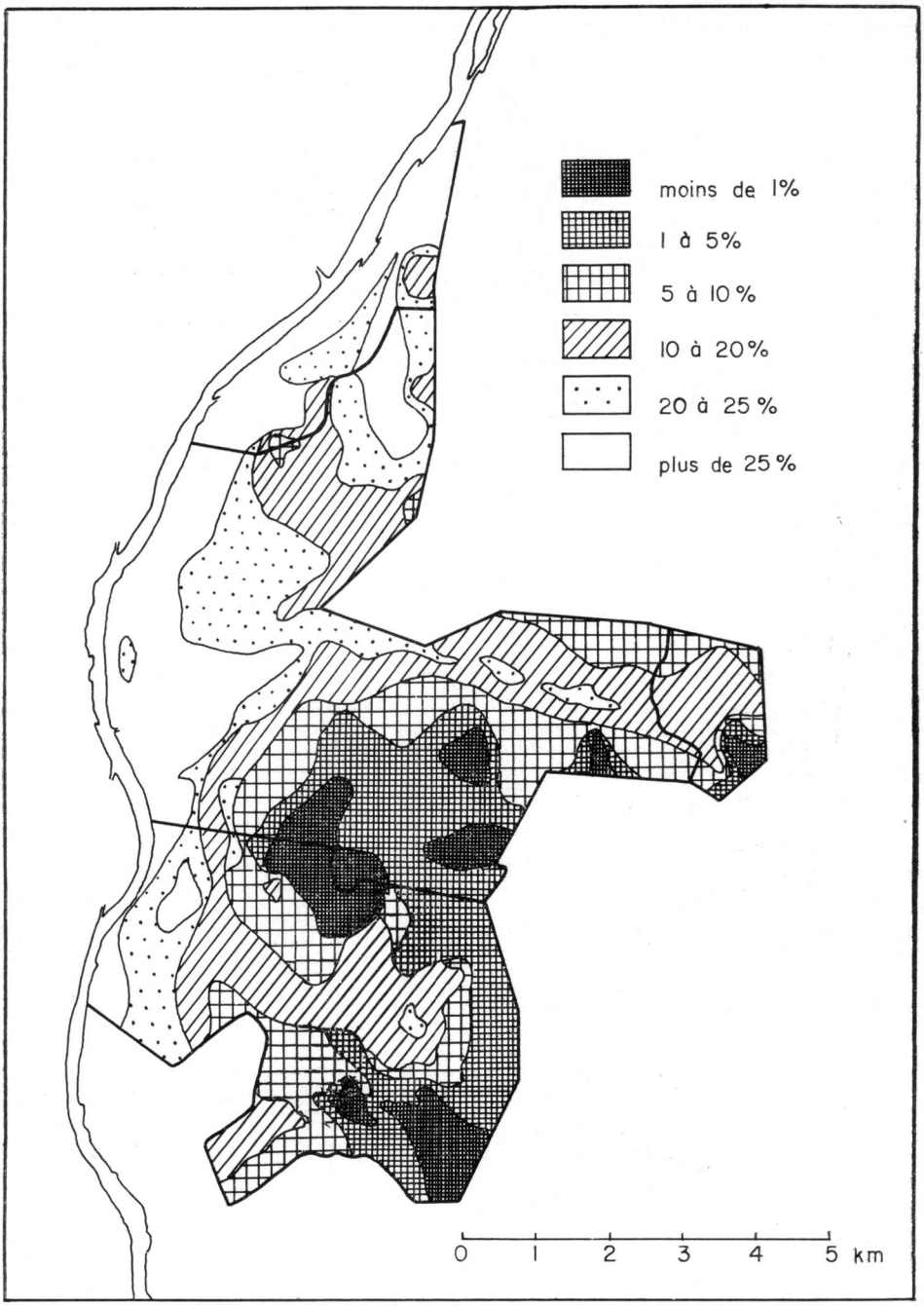


FIG. 16. — *Teneur en CO_3Ca*

Si l'on se réfère à une classification climatique des sols, on peut les classer dans la catégorie des sols bruns légèrement lessivés.

L'indice de drainage de HÉNIN, permet le calcul suivant :

$$D_{mm} = \frac{\gamma P^3}{1 + P\gamma^2} \text{ avec } \gamma = 2 \times \frac{1}{0{,}15\,t - 0{,}13} \text{ (sols sableux)} = 1{,}099$$

$$\text{et } \gamma = 0{,}5 \times \frac{1}{0{,}15\,t - 0{,}13} \text{ (sols argileux)} = 0{,}275.$$

Il varie de 484 mm (sols sableux) à 196 mm (sols argileux).

L'influence climatique doit donc être marquée par un lessivage, que l'on pourra rencontrer lorsque l'évolution des sols aura déjà un passé notable ou que des accidents locaux n'auront pas freiné l'évolution. Par ailleurs, cette tendance permet de juger de l'opportunité des irrigations, en fonction de la perméabilité du sol et du sous-sol, afin d'éviter les pertes par entraînement ou, au contraire, la localisation en profondeur de certains produits, dont on attend une action immédiate (traitements au sol de produits susceptibles de redresser une carence, par exemple).

On peut admettre comme déficit pluviométrique le chiffre de 380 mm.

3°) PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES SOLS

Les diverses propriétés physiques (perméabilité, compacité, pouvoir de rétention, aération, etc.), découlent de la granulométrie, c'est-à-dire de la répartition du matériel en fractions de diverses grosseurs, de la teneur en matières organiques, et de la nature des minéraux argileux. Ce dernier aspect a été négligé dans cette étude, par suite de l'impossibilité d'obtenir des déterminations suffisamment nombreuses pour aborder l'étude statistique des résultats.

On peut néanmoins prévoir une des caractéristiques essentielles, suceptible d'utilisation dans la pratique. Les chiffres fournis par la Station expérimentale d'Hydraulique agricole du Génie rural à Saint-Martin de-Crau (B.-du-R.), permettent de calculer la dose d'arrosage exprimée sur les figures 18 et 19, en m³/ha pour 0,40 m et 1,20 m. On dispose en effet du pourcentage de terre fine, de la capacité de rétention, des densités apparente et réelle.

Soit Δ_a la densité apparente normale, on a par cm/m², $10^4\ \Delta_a$ g de terre. Si E est l'humidité équivalente, l'humidité en g/cm/cm² correspondant à l'H.E. est :

$$\frac{10^4 \times \Delta a \times E}{100}.$$

La dose théorique d'arrosage est donc en g/cm/m² :

$$d = \frac{30}{100} \times \frac{\Delta a \times E}{100} \times 10^4$$

$$d = 30 \cdot E \cdot \Delta a \text{ en cm}^3/\text{cm}/\text{m}^2.$$

Pour une profondeur p, on aura :

$$d_p = 30 \cdot E \cdot \Delta a \cdot p.$$

Pour plusieurs horizons de profondeur p :

$$D = 30 \sum (E \cdot \Delta a \cdot p \cdot).$$

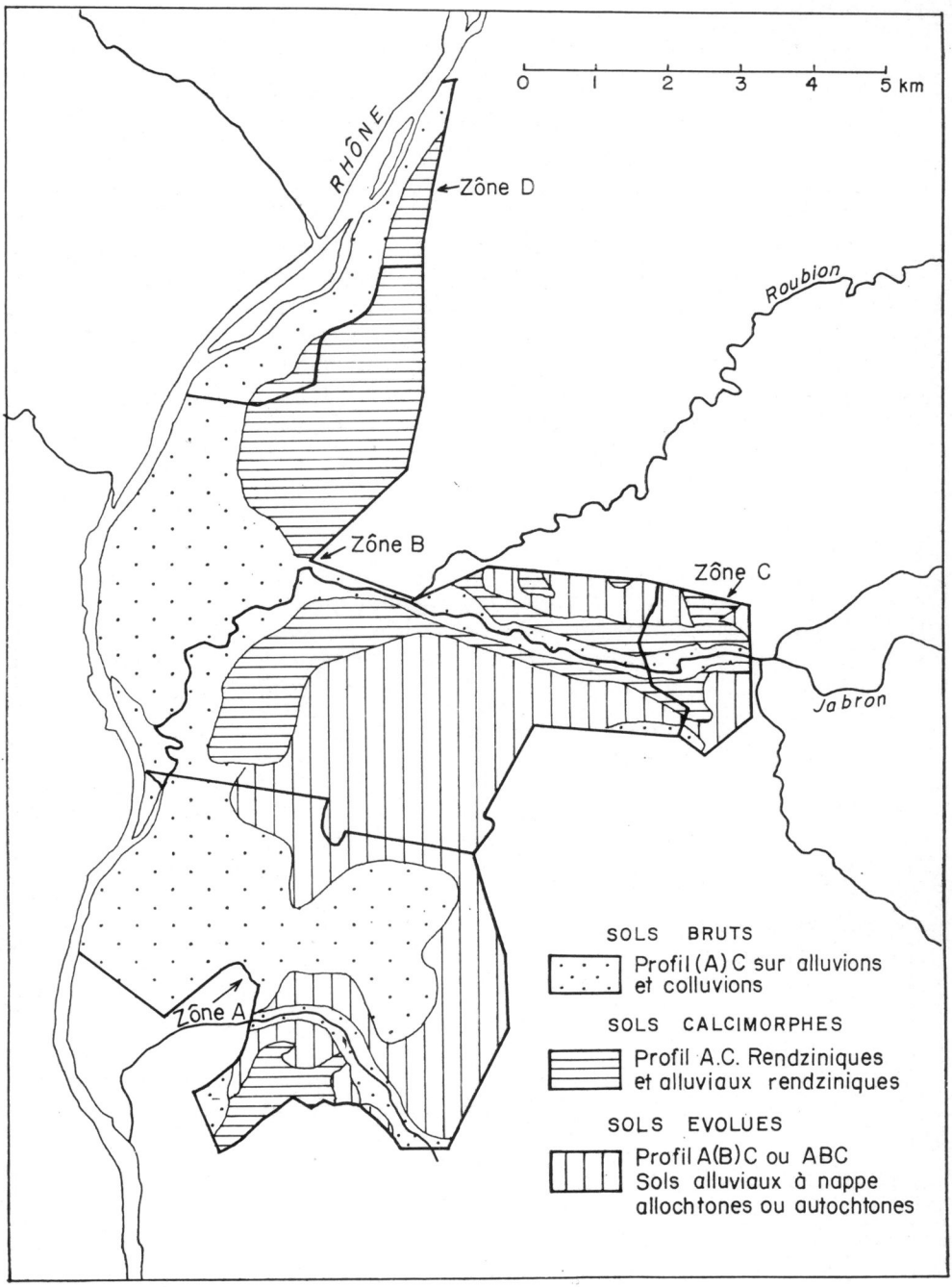


FIG. 17. — *Carte pédologique schématique*

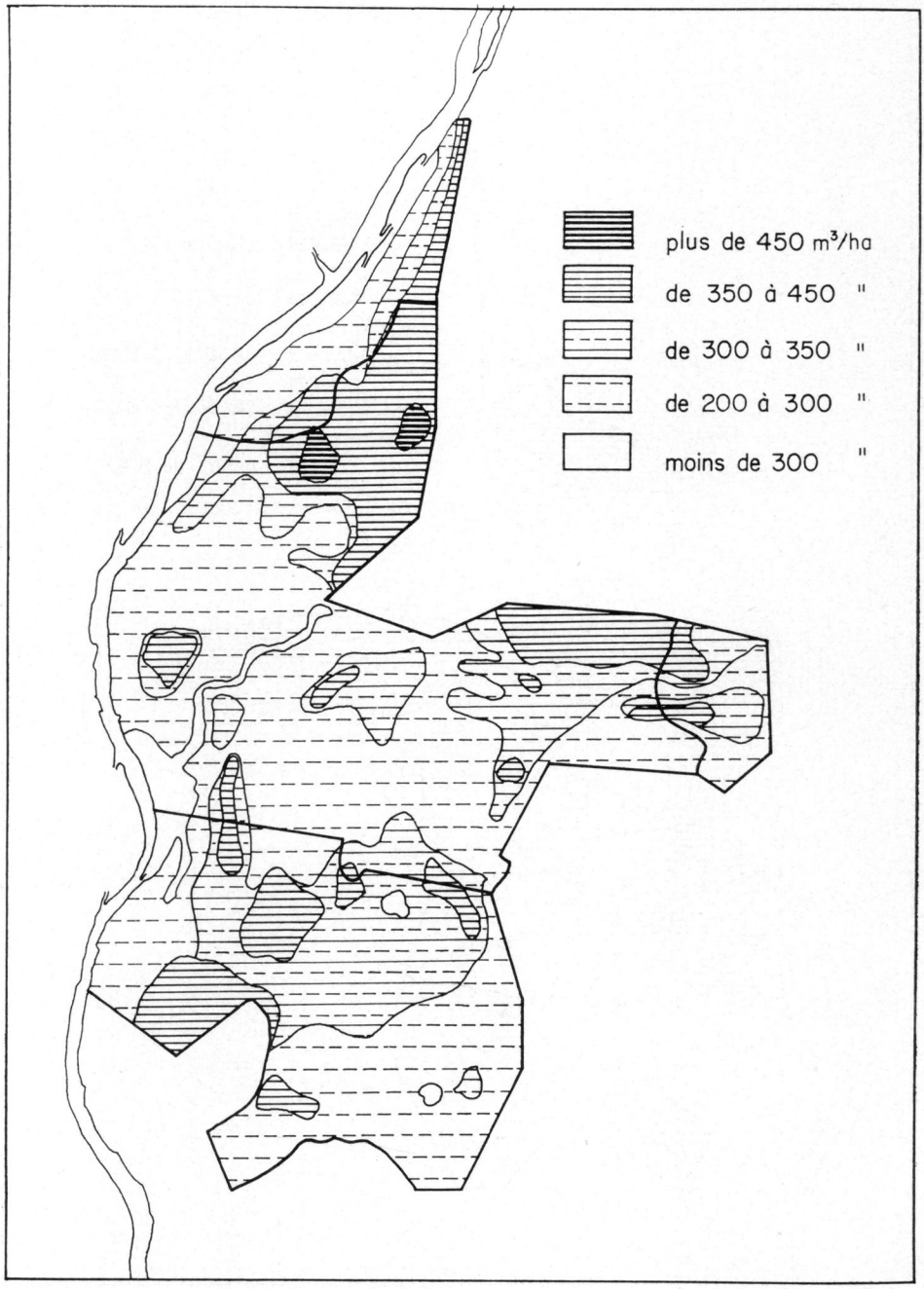


FIG. 18. — *Doses d'arrosage pour une profondeur de* 0,40 *m*

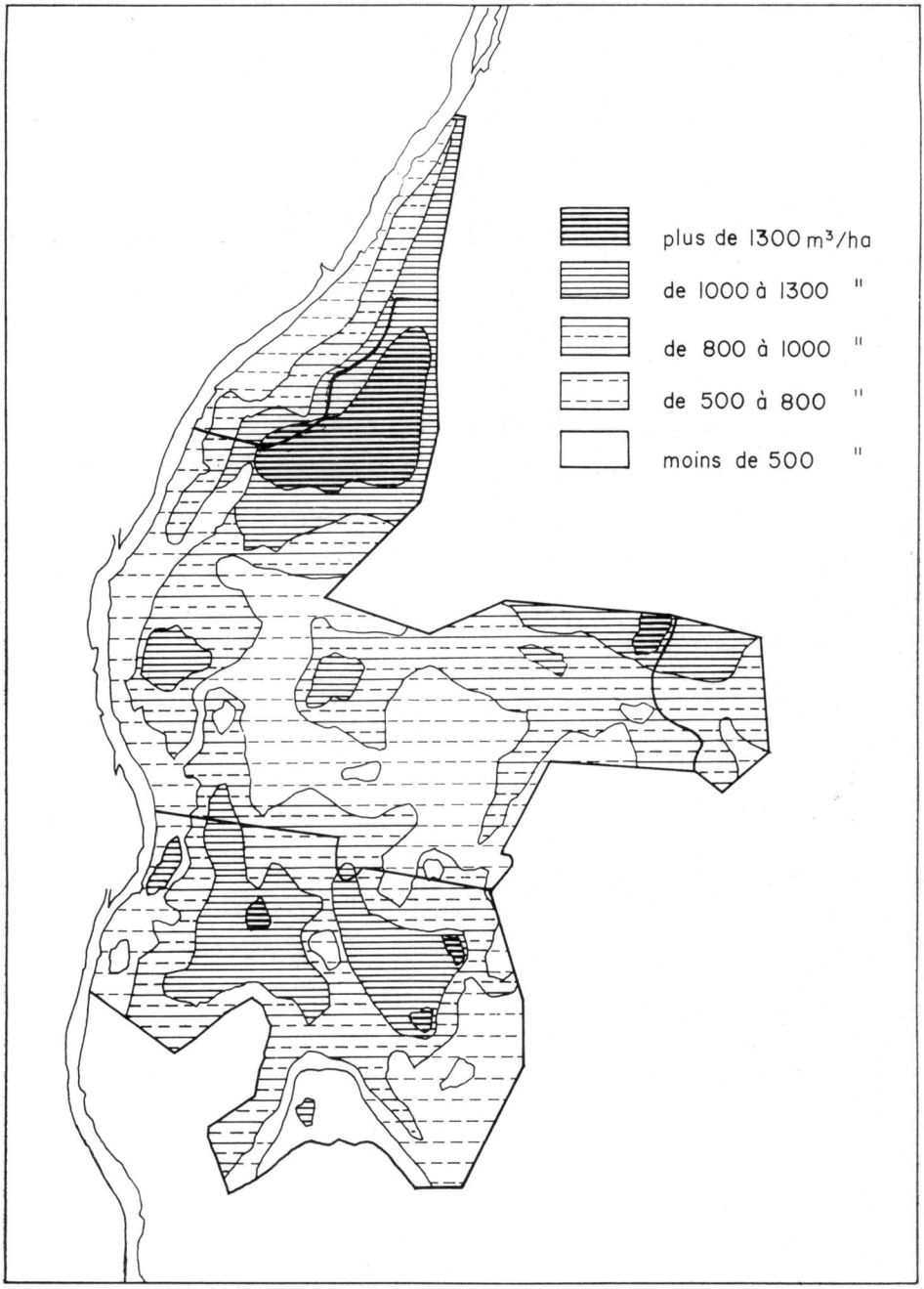


FIG. 19. — *Doses d'arrosage pour une profondeur de* 1,20 *m*

Ces doses intègrent les valeurs Δ_a et E, qui dépendent de la constitution granulométrique des sols.

On voit ainsi que les doses d'arrosage seront élevées pour les sols bruts alluviaux à gley, les sols alluviaux rendziniques. Par contre, les sols bruts alluviaux non évolués, et les sols bruns alluviaux à nappe, seront moins exigeants en eau.

La texture présente un intérêt particulier mis en évidence par le travail de R. GRAS, sur la croissance du Pêcher dans la vallée du Rhône. (*Ann. agron.*, 1962 — 13, 2 — p. 141 et suiv.).

4°) PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

a) *Matières organiques.*

Les sols de cette région sont en général moyennement pourvus en matières organiques ; celle-ci décroît de plus très vite en profondeur. On a selon les types de sols, pour la teneur en C en p. 1 000 :

Sols bruts alluviaux	Max. 23,6 (1)	Min. 5,5	Moyenne 9,5
— sans gley.....			
— transition	Max. 11	Min. 5,5	Moyenne 8
— avec gley	Max. 24	Min. 3,7	Moyenne 13,8
Sols bruns alluviaux	Max. 22,1	Min. 5,5	Moyenne 13,1
Sols alluviaux rendziniques.....	Max. 29,8	Min. 5,8	Moyenne 15,2

Les sols d'alluvions des bords de rivières, les moins évolués, sont les moins riches en matières organiques. Par contre, les sols d'alluvions plus fines sont plus riches et leur utilisation comme prairies ou terres maraîchères fortement fumées, contribue à maintenir ce caractère.

Les rapports C/N sont le plus souvent voisins de 10,5 à 11.

b) *Calcaire total, calcaire actif, pH.*

Ces trois données sont particulièrement intéressantes dans ce département, qui est un des plus gros producteurs de pêches. Elles conditionnent, en effet, le choix du porte-greffe pour le pêcher et la vigne. Les cas fréquents de chlorose sur arbres fruitiers montrent toute l'importance qu'il faut leur accorder. La répartition du calcaire total (fig. 16), coïncide avec la classification adoptée, les sols bruns d'alluvions à nappe étant les moins calcaires, les sols bruts alluviaux les plus calcaires (sup. à 25 p. 100).

Le pH même pour les sols décalcarifiés descend rarement au-dessous de 7 (minimum : 6,5 pour un horizon B).

Le calcaire actif varie de 1,8 à 9,6 avec une moyenne voisine de 4,5 pour les sols alluviaux bruts des zones A et B.

c) *Éléments échangeables et assimilables.*

Les sols sont toujours très pauvres en P_2O_5 assimilable. Seuls, certains sols alluviaux à gley, riches en micas, et des sols bruns alluviaux avec feldspaths altérés sont riches en potasse.

(1) Il s'agit d'une moyenne calculée sur tous les sols rangés dans le type en question et cartographiés comme tels ; ceci explique que le sens de la variation annoncée soit rendu moins net par l'existence de quelques sols ayant des caractères chimiques très éloignés de la moyenne.

Certains cas de carence en Mn ayant été signalés, on a dosé le Mn échangeable et le Mn aisément réductible des horizons de surface de la zone A (fig. 21). Nulle part, les chiffres d'échangeable ne sont inférieurs à 1. p.p.m. (à 2 exceptions près)

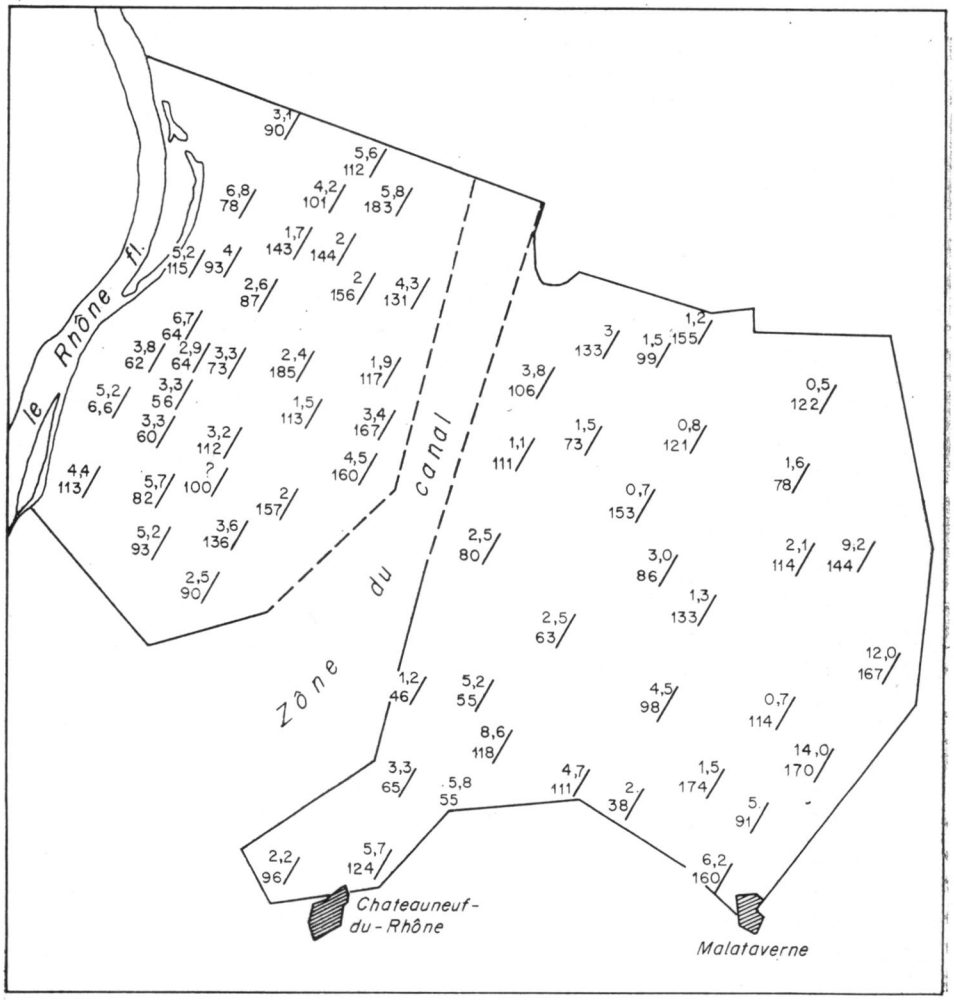


FIG. 21. — *Teneurs en manganèse des sols de la zone* A

et les chiffres de réductible à 40 p.p.m. Les fortes teneurs (Mn échangeable supérieur à 5 et Mn réductible supérieur à 100 p.p.m.), coïncident bien avec les sols de couleur rouge (sols bruns d'alluvions, à nappe), et avec leur colluvionnement. Les sols bruts, gris, alluviaux, sont les moins bien dotés.

V. — POSSIBILITÉS AGRONOMIQUES

L'irrigation du Bassin de Montélimar doit permettre l'intensification des activités agricoles de la région. Les données climatiques montrent en effet que le déficit

FIG. 22. — *Profil B 21.*
Sol brut d'alluvions calcaires

FIG. 23. — *Profil B 22.*
Sol brut passant à un sol alluvial rendzinique

FIG. 24. — *Profil B 24.*
Sol brut sur un substrat caillouteux

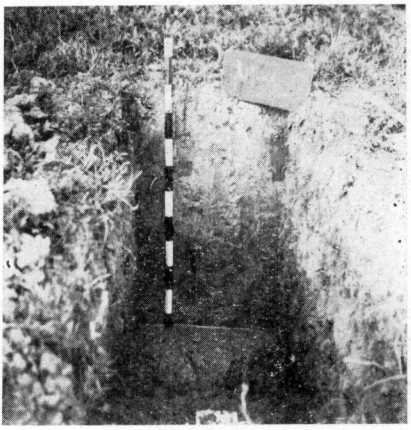


FIG. 25. — *Profil A 28.*
Sol brut d'alluvions à gley

FIG. 26. — *Profil B 34.*
Sol alluvial rendzinique

FIG. 27. — *Profil C 5.*
Sol alluvial rendzinique légèrement lessivé

de la pluviométrie augmente du N au S dans la vallée du Rhône, et que ce déficit atteint une valeur approchée par interpolation de 380 mm. D'une façon générale, les irrigations d'appoint sont nécessaires dans cette région et plus au nord jusqu'à Vienne, en particulier pour les cultures fruitières.

1°) Exigences générales des diverses cultures

Avant de proposer une relation entre les types de sols définis et les possibilités culturales, on rappellera brièvement les exigences des cultures de la région.

a) *Arbres fruitiers.*

Le pêcher reste là dans son aire d'extension climatique et le facteur sol est le facteur limitant de sa répartition.

Planté sur franc, il prospère en sols légers, sableux, sans hydromorphie, même très légèrement calcaires. Il devient plus sensible au calcaire dès que l'aération et la circulation de l'eau sont médiocres et demande à être planté sur d'autres porte-greffes. De par ses exigences en eau, à certaines périodes, il sera réservé aux sols pouvant supporter les irrigations.

Le pommier et le poirier s'adapteront à des conditions légèrement plus défavorables, sans que toutefois ils supportent des nappes phréatiques trop élevées. Ils sont également plus exigeants, quant à la fertilité potentielle du sol.

b) *Autres cultures.*

Les cultures de pépinières, les cultures maraîchères, devront également pouvoir bénéficier des irrigations, être établies sur des sols riches en matières organiques et de texture moyenne à fine. Il faut éviter les sols trop caillouteux ou ceux qui ont tendance à présenter une structure instable.

Les prairies seront réservées aux sols à textures les plus fines, calcaires ou non, fréquemment hydromorphes.

2°) Utilisation des sols

Par suite de ces diverses exigences, on peut classer les sols selon leur perméabilité et leur teneur en calcaire. On possède pour trois horizons et pour chaque profil les vitesses de filtration K_1 (début) et K_2 (après trois heures de mise en eau) déterminées selon la méthode du cube paraffiné. La vitesse K_2 varie de $1.\ 10^{-2}$ à $9.\ 10^{-4}$ cm/s pour les horizons supérieurs.

Pour l'utilisation de ces données, on peut établir le tableau 12, qui indique les possibilités de plantation avec les porte-greffes recommandés.

Dans toutes les situations autres que celles où l'on a indiqué les essences fruitières, il est recommandé de prévoir des prairies ; si la perméabilité n'est forte qu'en profondeur et la structure superficielle stable, les cultures grainières, légumières et les pépinières, peuvent être établies sur tous les types de sol, compte tenu des conditions microclimatiques favorables.

D'une manière générale, *les rendzines et sols bruns calcaires* peuvent supporter

difficilement des arbres fruitiers, car ils sont peu fertiles et manquent de profondeur. On peut toutefois y implanter amandiers en situation bien abritée et cerisiers. Les sols squelettiques (*régosols*) sont à réserver aux cerisiers, aux asperges. La majorité des *sols bruns alluviaux à nappe*, des limons alluviaux se prêtant à la vigne, aux céréales, les cultures maraîchères et la vigne sont à leur place, suivant les possibilités d'apport d'eau.

TABLEAU 12

Possibilités culturales (Arbres fruitiers)

Calcaire total (%)	K_2 = Vitesse de filtration par unité de pente en cm/s			
	Très faible 10^{-4}	$5\ 10^{-3}$	$5\ 10^{-2}$	Très forte 10^{-2}
— de 1	(PO/A)*	PO/B — PI/C	PE/F — PI/C	PE/F — PI/C
1 à 5	(PO/A)*	PO/B — PI/C	PE/SJ — PI/C	PE/F — PI/C
5 à 10	(PO/A)*	PO/A — PI/F	PE/SJ — PI/F	PE/SJ — PI/F
10 à 20		PO/A	PO/B — PI/F	PE/SJ — PI/F
20 à 25		PO/A	PO/B	PE/SJ — PI/F
+ de 25			PO/B	PO/C

Pêchers	— sur franc	PE/F
	— sur Saint-Julien	PE/S
Poiriers	— sur Cognassier	PI/C
	— sur franc	PI/F
Pommiers	— sur M I 779, M XII, MI, M XIII	PO/A
	— sur M IX, M VII	PO/B
	— sur MM 104, M II, M XVI, M XXV	PO/C

*( ) : Conditions favorables limitées.

Si l'horizon caillouteux calcaire est peu profond, il faut se garder de défoncer au-delà de 50 cm. Si cet horizon est plus bas que 1,20 — 1,50 m, et la texture superficielle moyenne, on peut y installer le pêcher sur franc ; il est bon toutefois de ne pas se fier uniquement au type pédologique, mais de procéder avant plantation à la détermination de la profondeur d'apparition du calcaire.

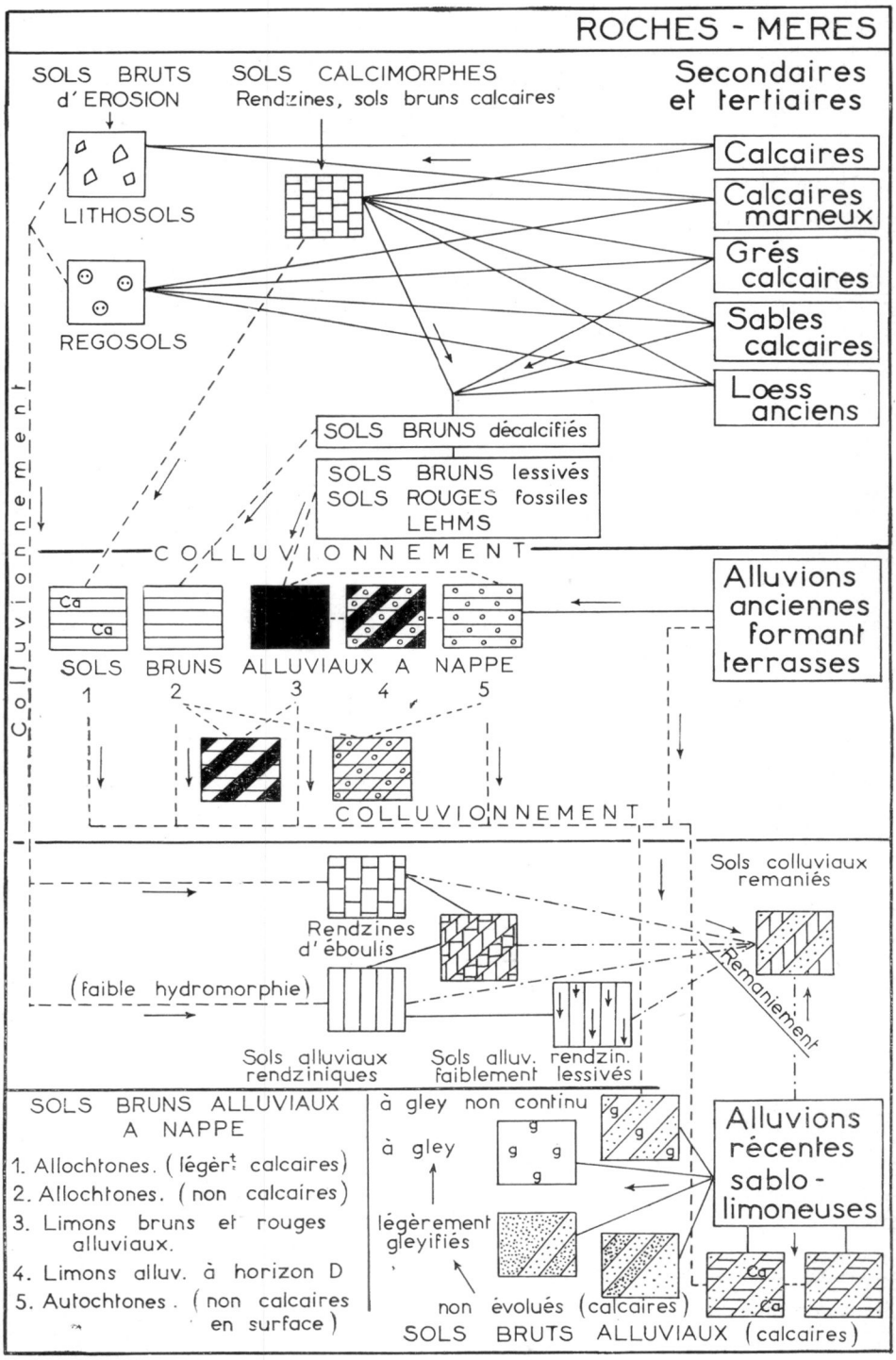
Les remaniements de sols bruns alluviaux de divers types sont particulièrement favorables à tous les types de cultures arbustives et maraîchères.

Les sols alluviaux rendziniques sont presque toujours calcaires à très calcaires et de texture fine ; ils sont à déconseiller pour les arbres fruitiers.

Les sols bruts alluviaux, sont presque tous très calcaires. Si le drainage y est correct, et si la submersion n'est pas à craindre, on peut y prévoir, malgré leur réaction élevée, le pêcher sur Saint-Julien, le poirier et le pommier. Cependant, cette dernière espèce sera plus à sa place dans des sols plus frais, plus fertiles, mais où l'hydromorphie même légère, interdit le pêcher sur quelque porte-greffe que ce soit.

TABLEAU 13

Rapport des différents types de sols entre eux et avec les roches mères



VI. — CONCLUSION

L'étude entreprise a montré que malgré la simplicité apparente du substratum géologique du bassin irrigable de Montélimar, l'action conjuguée de la pédogenèse, de l'érosion, du colluvionnement et des nappes aquifères, a contribué à créer une assez grande diversité de sols. Leurs propriétés physiques, et à moindre titre, leurs propriétés chimiques, variant dans d'assez larges limites, il n'est pas possible d'étudier la répartition possible des cultures. sans s'appuyer sur une classification détaillée. Il ressort toutefois qu'en ce qui concerne les possibilités culturales, la teneur en calcaire, la texture, et la circulation de l'eau, qui sont les facteurs les plus importants, présentent une bonne corrélation avec les types de sols proposés.

Dans ce cas, la carte établie peut servir de base à une première estimation des possibilités culturales.

Reçu pour publication en mars 1964.

SUMMARY

A STUDY OF SOILS IN THE ANCONE-MONTÉLIMAR-CHATEAUNEUF-DU-RHONE REGION

Soils of the Montélimar region (central Rhône-Valley) belong to types on ancient alluvia, forming terraces on recent alluvia of Sandy loams and on colluvial materials.

Some of the soils are affected by a more or less permanent groundwater so that the following types may be distinguished :

— undeveloped alluvial soils,

— undeveloped alluvial soils subject to gleying, and humiferous alluvial soils without gleying and showing (A) C and (A) (B) C profiles.

The latter soils include alluvial rendzinas and more or less autochtonous brown alluvial soils with groundwater.

Soils lacking hydromorphic characteristics are the undeveloped soils (lithosols and regosols) and calcimorphic rendzinas.

A study of natural conditions show a water deficit exceeding 300 mm. The most important features of these soils are the generally low levels of organic matter, the calcareous nature of the parent matter, and frequently occuring conditions of hydromorphy. The conditions govern the utilization of the soils for fruit growing, rootstocks and other agricultural production.

ZUSAMMENFASSUNG

STUDIUM DER BÖDEN IM UMKREIS VON ANCONE-MONTÉLIMAR-CHATEAUNEUF-DU-RHONE

Die Böden der Gegend von Montélimar (mittleres Rhônetal) gehören zu den Bodentypen auf altem, Terrassen bildendem Alluvial, und auf jüngerem lehmig-sandigem Alluvial, sowie auf kolluvialem Material.

Gewisse Böden sind noch durch mehr oder weniger Dauergrundwasser beeinflusst, und man unterscheidet :

Roh-Alluvialböden

Roh-Alluvialböden mit Gley

Humische Alluvialböden ohne Gley mit den Profilen (A) C und (A) (B) C.

Unter letzteren befinden sich alluviale Rendsinböden, sowie braune Alluvivalböden mit Grundwasser (Véga) die mehr oder weniger Urböden sind.

Diejenigen, die keinen halb-aquatischen Evolutionscharakter tragen, sind Roh-Böden (Gesteinsböden und « Regosols ») und kalzimorphische Rendsinböden.

Das Studium der natürlichen Bedingungen zeitigt ein 300 m übersteigendes Wasserdefizit. Die wichtigsten Besonrdeheiten dieser Böden sind ihr allgemein sehr geringer Gehalt an organischer Substanz, die kalkhaltige Natur der Stoffe und die öfters vorkommende Hydromorphie. Diese Eigenschaften bestimmen die Nutzungsbedigungen der Böden : Obstkulturen, Unterlagen und andere landwirtschafliche Tätigkeiten.

РЕЗЮМЕ

Изучение почв периметра Анкона — Монтелимар — Шатонеф-на-Луаре.

Р. ГЭНЕЛОН.

Почвы района Монтелимар (долина Средней Роны) принадлежат к типу древних наносных почв, образующих терассы на современных песчанносуглинистых отложениях и на коллувиальных материалах.

Некоторые почвы до сих пор еще находятся под влиянием более или менее постоянных грунтовых вод и их можно разделить следующим образом :

— неразвитые наносные почвы;

— неразвитые наносные почвы с глеем;

— гумусосодержащие наносные почвы без глея профилей (A) C и (A) (B) C.

Эти последние включают также наносные рендзинообразные почвы и наносные буроземы с грунтовыми водами (Вега), более или менее местного характера.

Почвы не представляющие черт полу-водной эволюции, являются почвами неразвитыми (литозоли и регозоли) и карбонатно-рендзинообразными почвами.

Изучение природных условий позволяет отметить водный деффицит превышающий 300 мм. Наиболее важными особенностями этих почв являются : почти всегда слабое содержание в них органического вещества, известковая природа формирующих их материалов и часто встречающиеся среди этих почв условия гидроморфии. Свойства эти предопределяют условия их использования под фруктовые деревья, подвои и прочие сельскохозяйственные нужды.

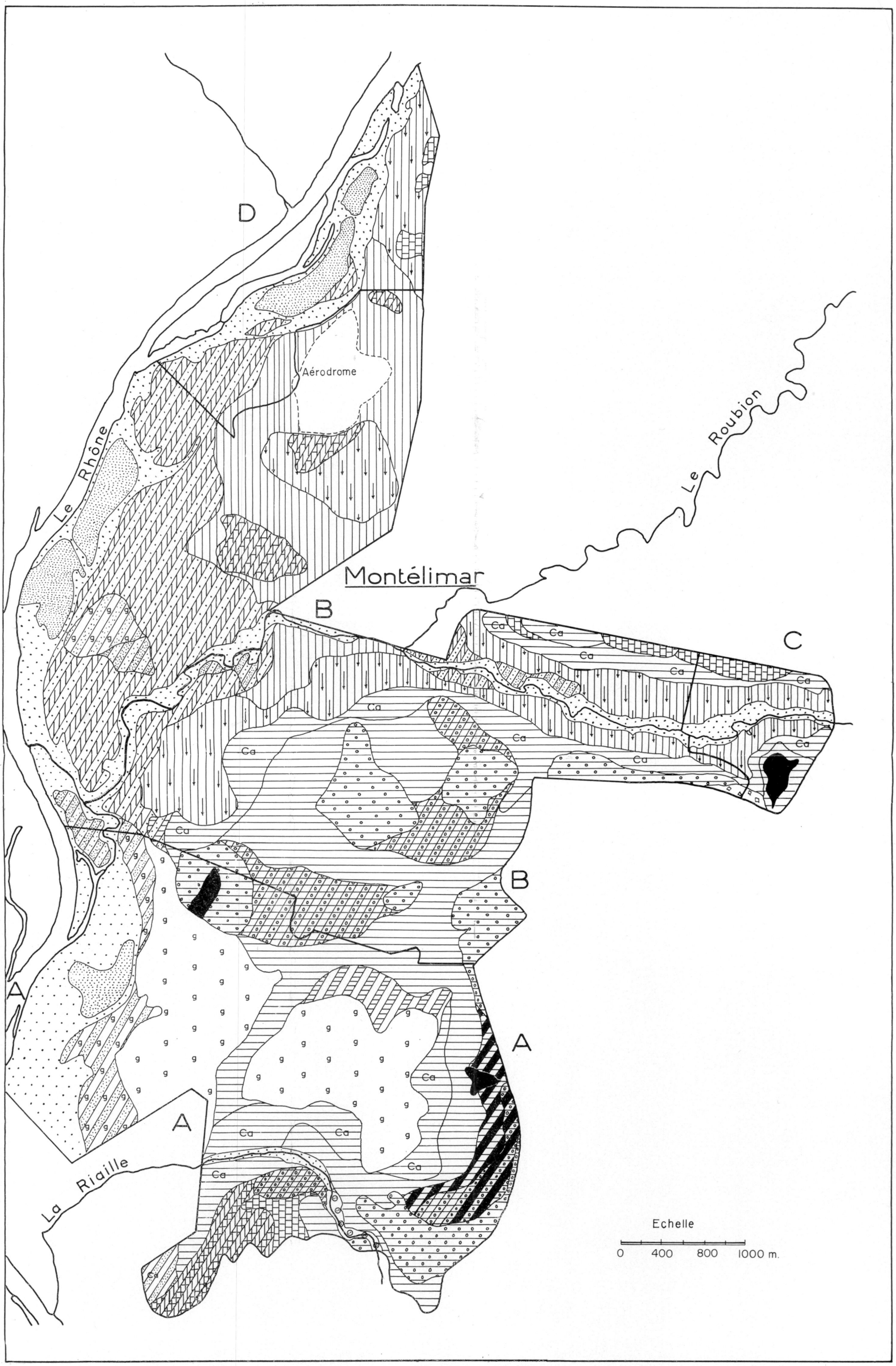


FIG. 20. — *Carte pédologique détaillée*

Ann. agron., 1964, **15** (4), 499-510.

NOTE ANALYTIQUE

UNE MÉTHODE DE ROUTINE POUR LE DOSAGE DU ZINC DANS LES SOLS APPLICATION AUX SOLS DE HAUTE-NORMANDIE

E. JOUIS et Marie-Thérèse LECACHEUX

Station agronomique, Rouen (Seine-Maritime)

SOMMAIRE

Dans une note publiée en 1958, les auteurs ont préconisé une méthode de dosage du Zn dans les plantes et dans les sols par complexométrie, moins délicate que la colorimétrie au dithizonate de zinc habituellement proposée.

Dans la présente note la méthode a encore été simplifiée grâce à l'emploi de résines analytiques et elle a été appliquée aux sols de la Haute-Normandie.

INTRODUCTION

Le dosage d'un oligoélément tel que le Zinc dans un milieu aussi complexe que le sol pose toujours un problème difficile quand on essaye de le résoudre par des moyens simples et suffisamment rapides pour pouvoir constituer une méthode de routine.

Or, les agriculteurs (liniculteurs...) les maraîchers, les arboriculteurs... alertés par leurs revues professionnelles et aussi parfois par quelques difficultés, s'intéressent de plus en plus au Zinc et nous demandent d'étudier son comportement dans leurs sols.

Nous avons donc été amené à mettre au point tant pour les champs expérimentaux que pour les analyses courantes, une méthode aussi pratique que possible et pouvant convenir à un laboratoire agricole moyennement installé.

Dans l'avenir, des méthodes purement physiques prendront sans doute la relève des méthodes chimiques actuelles, mais sous réserve de pouvoir disposer d'un matériel coûteux et d'un personnel spécialisé d'une part, et d'autre part de continuer à utiliser un laboratoire de chimie pour étudier les méthodes d'extraction et certifier les méthodes physiques d'analyse.

MÉTHODE D'EXTRACTION

Dans un problème d'analyse chimique de sol, le choix et le mode d'emploi jouent un grand rôle.

Il faut utiliser un réactif suffisamment doux pour se rapprocher des conditions de solubilisation dans le sol et d'absorption par les plantes, mais suffisamment énergique pour obtenir des quantités dosables en rapport avec les réserves disponibles sur un laps de temps raisonnable, par exemple pour une rotation de 6 ans.

Après avoir passé en revue la littérature moderne sur le sujet (on trouvera quelques références bibliographiques à la fin de l'article) et après avoir fait quelques essais préliminaires, il nous a paru que l'emploi de l'acide chlorhydrique dilué à pH = 2 final (en fin d'agitation) permettait d'assurer une extraction à la fois raisonnable, suffisante et pratiquement stable.

NELSON et *al.* (1959) estiment que peu de zinc est extrait des sols à pH 5 et que, au-dessous de pH 1,7, le Zn solubilisé proviendrait de la désintégration des minéraux du sol. Il signale qu'un palier se produit dans l'extraction pour une certaine zone de pH.

Voici un exemple de ce que nous avons trouvé à ce sujet pour une terre (n° 25236) agitée avec de l'acide chlorhydrique dilué :

pH final	4,5	3	2	1
Zinc en p.p.m.	3,6	6,0	9,0	9,6

La variation entre pH 2 et pH 1 est relativement faible.

Toutefois, pour les sols riches en zinc, les différences peuvent devenir importantes. C'est le cas d'un sol maraîcher (n° 25276) étudié au point de vue toxicité possible après des apports de produits à base de Zn :

pH final	4,5	2	1
Zn en p.p.m.	49	166	205

DARTIGUES, DELMAS et *al.* (1963) extrayant le Zn par HCl 0,2 N constatent que les taux de Zn extractibles sont de même ordre que ceux relevés par les chercheurs américains pour un réactif plus dilué (HCl 0,1 N) mais le pH final n'a pas été mesuré.

Quand on compare les solutions extraites à pH 1 et à pH 2, on constate que les premières contiennent beaucoup plus de sel de fer et autres métaux souvent gênants, ainsi que plus de matière organique. C'est donc une raison importante de se limiter à pH 2 qui s'ajoute à celle de ne pas trop s'éloigner des conditions d'absorption du Zn par les plantes.

DOSAGE DU ZINC DANS LE LIQUIDE D'EXTRACTION

Le Zn étant solubilisé, on peut le doser par une méthode à la dithizone, mais ce réactif nécessite des manipulations gênantes de solvants et se prête mal aux dosages en grande série.

Par contre, l'emploi de résines anioniques sous la forme chlorure s'est révélé très pratique et permet de mener de front un grand nombre d'analyses, se terminant par un dosage au complexon comme dans notre précédente méthode.

L'utilisation des résines analytiques a été souvent décrite. Nous renvoyons pour plus de détail aux ouvrages et articles de CHARLOT, MAZOYER, TRÉMILLON, cités en bibliographie.

Nous en résumerons l'essentiel ci-après : une résine anionique, sous forme de chlorure retient le Zn solubilisé dans HCl 2 M. D'autres métaux sont retenus, mais peuvent être élués avant le zinc par des lavages avec HCl 2 M et HCl M. Le Zn est ensuite élué par du nitrate de soude 0,1 N ou simplement par HCl 0,01 N.

D'après certains auteurs, le cadmium, l'étain, l'antimoine, le bismuth se conduisent comme le zinc. Un peu de plomb et d'indium sont retenus.

Le cadmium et le plomb donnent avec le noir Ériochrome à pH 10, une coloration violette analogue à celle du zinc. Le cadmium n'a pas été signalé comme étant en quantité dosable dans les sols du Nord-Ouest. Le plomb par contre, s'y trouve fréquemment. Nous avons donc examiné son comportement dans les conditions du dosage. Nous avons reconnu qu'un apport de 40 γ dans la prise d'essai ne fournit finalement que des traces à peine dosables. Toutefois, nous indiquerons plus loin comment on peut éventuellement tenir compte de cet ion gênant.

Élution du zinc.

Nous avons dit que l'on peut déplacer le Zn attaché à la résine, soit par un lavage au nitrate de sodium 0,1 M (ou NO_3H) soit par lavage à l'acide chlorhydrique 0,01 M. Certains auteurs indiquent même l'eau pure comme agent de déplacement.

Le nitrate assure évidemment l'élution la plus complète, avec un minimum de volume de liquide, mais il faut toujours faire une correction de titrage à cause des traces gênantes d'autres métaux déplacés et d'autre part, la régénération des résines par HCl 2 M est longue.

L'élution par HCl 0,01 M nécessite des lavages plus complets, de l'ordre de 100 à 130 ml mais les virages sont d'emblée très nets malgré la plus grande dilution et même avec un complexon M/2000.

Toutefois, malgré la netteté du virage et malgré la levée de l'incertitude causée par des traces de métaux gênants, il n'en demeure pas moins que la rétention et l'élution du zinc sur la résine n'est pas absolument parfaite.

Si par exemple, on passe une solution de contrôle contenant 100 γ de zinc, nécessitant 3,10 ml en moyenne au titrage direct par le complexon, le titrage après passage sur résine peut varier entre 3,00 et 3,20 ml.

A moins de prendre des précautions très grandes peu compatibles avec le travail d'un laboratoire agricole, il est difficile d'éviter ces petites variations, qui dans la pratique, sont nettement inférieures aux variations résultant des prélèvements des échantillons.

PROTOCOLE DU DOSAGE

Matériel

En ce qui concerne le matériel, il faut garder présent à l'esprit que le zinc est très répandu dans les laboratoires.

Tout d'abord, presque toutes les peintures sont à base d'oxyde de zinc et la plus petite écaille d'une peinture vieillissante suffit à fausser un dosage.

D'autre part, beaucoup d'accessoires de statifs sont en alliage de zinc (Zamag...) ou sont cadmiés ou zingués (galvanisés). Dans l'atmosphère souvent agressive d'un

laboratoire agricole, ils s'oxydent plus ou moins et contribuent à la formation d'une poussière polluante.

En conséquence, on employera des supports en matière plastique, on écartera tous objets contenant du zinc ou autre métal gênant. On évitera de remuer des objets poussiéreux, on rincera au dernier moment la vaisselle de laboratoire dans de l'eau pure et on la mettra à sécher dans une étuve non polluante. Enfin, on couvrira systématiquement avec des verres de montre ou des plaques de verre les entonnoirs, capsules, etc. servant aux dosages.

La vaisselle sera normalement en pyrex. On pourra utiliser des capsules en silice. Les capsules en platine donnent de mauvais résultats quand on passe par la dithizone à cause de la couleur rouge intense du dithizonate en présence de traces de Pt mais elles peuvent être employées quand on utilise les résines anioniques qui ne retiennent pas ce métal sous forme de chlorure (1).

Les capsules en porcelaine sont à proscrire car beaucoup de « couvertes » contiennent du zinc ou du plomb.

Les bouteilles servant à garder les réactifs seront au mieux en polyéthylène de bonne qualité ou éventuellement en pyrex.

On évitera le caoutchouc, plus ou moins chargé en produits gênants. Au besoin on utilisera des bouchons et des tuyaux en chlorure de polyvinyle ou en polythène.

Réactifs

En préambule, disons qu'il est bien entendu que tous les réactifs doivent être aussi purs que possible et en particulier exempts de zinc et de métaux particulièrement gênants tel que plomb et cadmium. Nous ne répéterons donc pas systématiquement cette prescription.

De même l'eau employée sera en principe de l'eau déminéralisée par un appareil de bonne qualité. Nous indiquerons donc simplement : eau pure ou tout simplement eau.

Réactif d'extraction

C'est de l'acide chlorhydrique 0,1 N préparé à partir de l'acide de base 2 M ci-après :

Acide chlorhydrique 2 M.

C'est aussi la solution mère qui sert à préparer le liquide d'extraction et le liquide d'élution.

Diluer au degré voulu de l'acide chlorhydrique pur (RP-Prolabo). Passer la solution sur la résine amberlite Cl préparée comme indiqué plus loin. Conserver en flacon de polythène.

Réactif d'élution

C'est de l'acide chlorhydrique 0,01 M obtenu par dilution convenable de l'acide 2 M.

(1) Les capsules ne sont utilisées que pour obtenir des cendres de plantes.

Liqueur de zinc étalon M/100.

Placer quelques pastilles de zinc (RP Prolabo pour toxicologie...) dans un peu d'acide chlorhydrique pur ; décanter après quelques secondes, laver à l'eau pure puis à l'alcool et chauffer légèrement le bécher pour sécher.

Peser 0,654 g (ou un poids voisin, en en tenant compte dans les calculs). Dissoudre complètement dans le minimum de HCl. Étendre à 1 litre pour avoir une solution M/100.

Liqueur de zinc à 0,02 mg/l.

Préparer du zinc pur comme ci-dessus et en dissoudre 0,500 g dans le minimum de HCl. Étendre à 500 ml dans un ballon jaugé de précision.

Pour obtenir la solution très faible à 20 γ/litre que l'on doit renouveler assez souvent, diluer exactement 10 ml dans un autre ballon de 500 ml.

Complexon M/100.

Sécher à 80° du sel disodique dihydraté de l'acide éthylènediaminotétracétique (Complexon III, etc.) — M = 372,1 — et on dissoudra par exemple 3,721 g/l. Conserver en flacon polythène.

Complexon M/2000.

Cette solution faible ne doit pas être conservée trop longtemps. La préparer en diluant la solution M/100 dans la proportion nécessaire à l'obtention d'un volume donné.

Solution tampon NH_4/NH_4Cl à pH = 10.

Mélanger :

Chlorure d'ammonium RP	54 g
Ammoniaque RP	350 ml
Compléter à 1 litre.	

Conserver en flacon polythène. Il est utile de préparer ce tampon une dizaine de jours à l'avance. S'il se dépose un fin précipité d'hydroxydes, décanter dans un autre flacon.

Une addition de noir ériochrome doit donner un bleu franc.

Solution de formol.

Mélanger :

Aldéhyde formique pour usage scientifique	4 ml
Eau	96 ml

Solution de cyanure de potassium.

Solution à 2 p. 100 de cyanure RP que l'on place en flacon compte-goutte en polyéthylène.

Noir Ériochrome.

Utiliser le mélange solide, avec le chlorure de sodium, comportant 10 p. 100 de noir ériochrome.

Résines analytiques.

Nous avons utilisé l'Amberlite IRA 401 Cl. Faire gonfler la résine dans l'eau pure. En mettre 20 g dans une colonne et laver avec HCl 0,01 M. Vérifier si le filtrat est exempt de zinc, sinon continuer le lavage jusqu'à disparition du métal. Laver ensuite par une solution de nitrate de sodium N/10 et vérifier qu'il n'y a pas de coloration avec le noir ériochrome. Laver ensuite avec HCl 2 M jusqu'à disparition de toute trace de nitrate à la diphénylamine.

La résine ainsi préparée est conservée dans de l'acide chlorhydrique 2 M.

Régénération des résines après utilisation.

Après 5 ou 6 analyses, les colonnes de résine sont plus ou moins chargées d'impuretés qui risquent de passer dans l'éluat. On les régénère par lavage avec la solution de nitrate de sodium N/10 et on élimine ensuite le nitrate comme ci-dessus indiqué.

Quand la coloration de la résine devient trop sombre, on la rejette.

Extraction

Peser 15 g de terre fine séchée à l'air et l'introduire dans un flacon de polythène de 250 ml à large ouverture mais bouchant hermétiquement (goulot à cuvette d'étanchéité). Y verser 150 ml d'une solution d'acide chlorhydrique, dilué en fonction de la nature du sol, d'après un essai préliminaire effectué à l'aide d'un barème déduit des essais précédents. On doit obtenir un pH voisin de 2 après agitation.

Pour des terres de limon de Haute-Normandie de pH 5,5 à 7,0, les quantités de HCl 0,1 N à mélanger à l'eau pure pour un total de 150 ml de solution, ont varié de 40 à 60 ml.

Pour une terre de pH = 7,4 il a fallu 160 ml d'acide 0,1 N.

Pour des terres plus calcaires, on détermine au préalable la quantité de HCl (solution N ou 2 N) nécessaire à la destruction du calcaire après agitation.

Porter 1 heure à l'agitateur rotatif 40 t/m. Vérifier ensuite le pH au pH-mètre ou plus simplement à l'aide d'un papier réactif sensible (par exemple le Farbskala Merck pH 0,5 à 5,0). On doit obtenir un pH voisin de 2, par exemple ± 0,2. Sinon faire une seconde extraction avec une dose d'acide modifiée.

Filtrer. Rejeter les premières portions. Prélever 100 ml correspondant à 10 g de terre et porter dans un bêcher Pyrex. Ajouter 1 ml H_2O_2 110 vol. très pure (électro Prolabo). Évaporer au maximum sur plaque électrique mais sans insolubiliser la silice, pour détruire H_2O_2 et faire disparaître presque tout HCl.

Reprendre par 20 ml HCl 2 M et passer sur la colonne de résine anionique sous forme Cl, par exemple l'Amberlite IRA 401 Cl.

Nous nous servons de colonnes de 20 cm de hauteur et 1 cm de diamètre interne, avec un robinet en bas et un rodage en haut permettant d'ajuster une ampoule contenant les réactifs.

Au-dessus du robinet se trouve une plaque de verre fritté (n° 1) ou un tampon de laine de quartz. On remplit de résine sur 12 cm de hauteur.

La solution contenant le zinc est passée à la vitesse de 1 ml/mn. Les lavages peuvent se faire plus rapidement.

Rincer deux fois le bêcher, par 10 ml HCl 2 M chaque fois en versant sur la colonne, après avoir attendu que le liquide précédent soit presque disparu en surface. Passer ensuite 40 ml de HCl M. Chasser le liquide restant finalement autour de la résine par aspiration ou légère surpression. Tout le cuivre extrait en même temps que le zinc se trouve dans les liquides de lavage. On peut les évaporer et doser Cu par la diquinolyle.

Élution et titrage

Placer alors sous chaque robinet le bêcher qui servira au titrage et verser sur la colonne 130 ml de HCl 0,01 M. Au liquide du bêcher contenant le zinc élué, ajouter 4 ml de tampon pH = 10 (NH_4Cl/NH_4) une très petite pincée de dilution solide de noir ériochrome dans NaCl (20 à 30 mg).

La solution prend une teinte violet pourpre.

Titrer au complexon M/2000 avec une burette de précision au 1/100 ml jusqu'à teinte bleu franc.

Préparer un témoin de coloration et étudier le virage au préalable avec des sels purs.

1 ml de complexion M/2000 correspond à 0,0327 mg de zinc.

En présence de plomb, faire le dosage en utilisant KCN et formol selon la méthode décrite p. 361 dans notre note de 1959 — *Annales agronomiques* N° 3.

LE ZINC DANS LES SOLS DE LA SEINE-MARITIME

Les résultats rassemblés ci-après ont été exécutés pour diverses raisons. Tout d'abord pour obtenir un certain nombre de valeurs relatives aux teneurs en zinc des sols de limon de l'ouest à l'est du département, aussi bien dans la couche arable que dans le premier sous-sol et dans les couches profondes voisines de 1 mètre. Nous y avons adjoint le sol d'un champ expérimental de l'Eure, près du Neubourg.

Ensuite, pour voir comment pouvaient varier les teneurs en zinc dans les parcelles d'un même domaine, nous avons examiné à ce point de vue la ferme du Lycée agricole d'Yvetot (sis sur la commune voisine d'Auzebosc) ainsi qu'une ferme de La Fontelaye et des champs à Manéhouville.

Nous avons en même temps ou séparément comparé des emplacements normaux à des emplacements déficients dans les mêmes champs, lesquels nous avaient été signalés par les cultivateurs.

Nous avons ajouté un sol de jardin ordinaire et un sol maraîcher, avec des parties ayant reçu des sels de zinc.

Les sols du Petit-Caux sont relativement bien représentés car nous y avons fait récemment une étude de terroir. D'autre part, cette région avait été relativement négligée jusqu'ici.

Dans le tableau, les profondeurs sont indiquées par des lettres : *a* est le sol superficiel généralement 0 à 26 ou 30 cm pour les labours ; *b* est le premier sous-sol, généralement jusqu'à 40 ou 50 cm de profondeur ; *e* ou *f* représentent un sous-sol profond comprenant généralement la cote — 1 mètre.

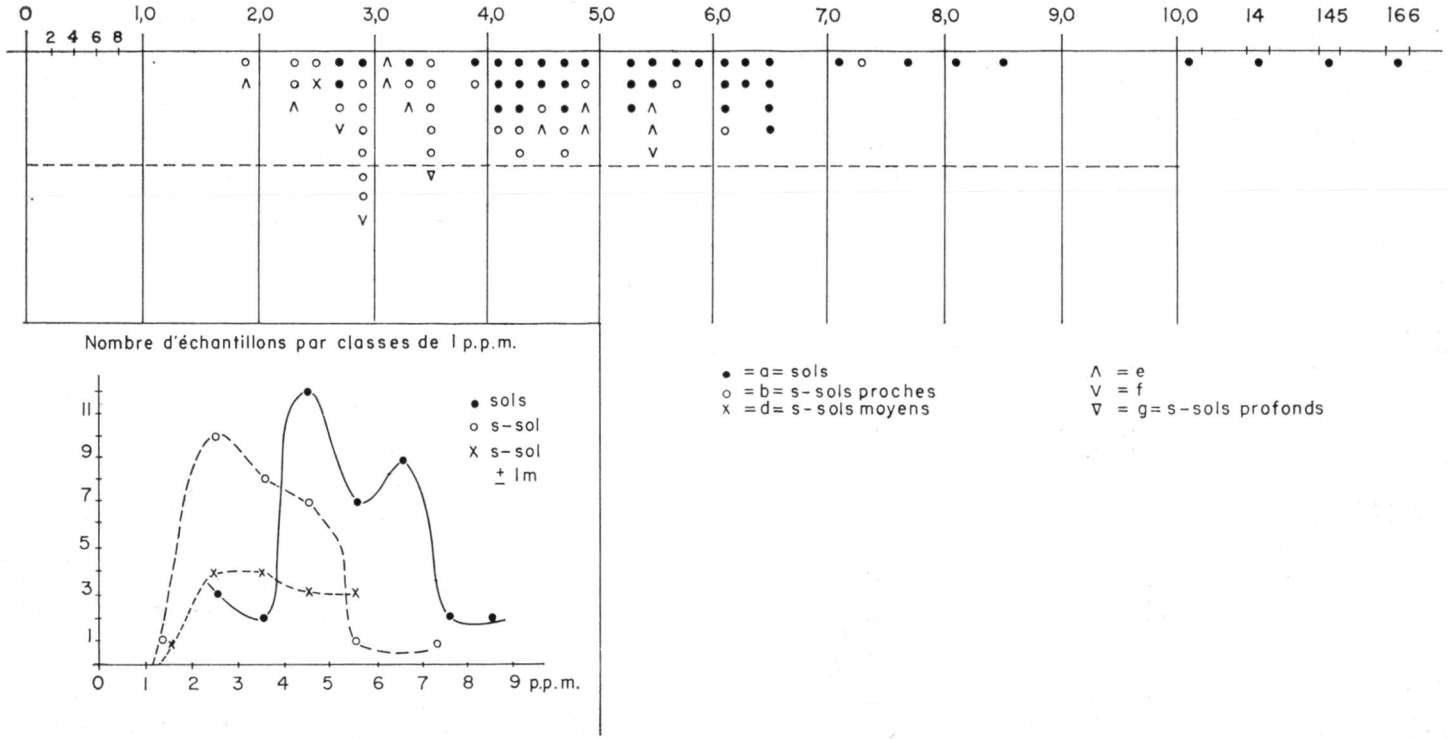


FIG. 1 et 2. — *Le Zinc dans les Sols de la Seine-Maritime*
(Répartition des fréquences des taux de Zinc dans les sols et les sous-sols)

TABLEAU I

Nos Rech.	Commune	Prof.	pH	Zinc p. p. m.	Observations
3141	Sainneville-sur-Seine	*a*	5,2	6,0	Champ lin sur limon avec épandage B et Zn.
3142	—	*a*	5,6	8,5	Champ lin, taches ayant reçu un excès B et Zn.
2713	Sainte-Marguerite-sur-Fauville	*a*	5,5	2,9	Ancien herbage, labouré en 1943, betteraves.
2719	—	*a*	5,3	3,3	Ancien herbage, partie à moins bonne végétation.
2726	—	*a*	5,7	5,2	Ancien herbage, autre emplacement défectueux mais ayant reçu des oligoéléments.
2984	Auzebosc	*a*	6,7	5,5	Chaumes d'orge. Ferme du Lycée Agricole.
2985	—	*b*	6,3	4,6	Chaumes d'orge. Ferme du Lycée Agricole.
2991	—	*a*	6,0	6,3	Même champ.
2992	—	*b*	5,7	7,2	
2995	—	*e*	6,1	4,8	
3009	—	*a*	6,7	6,4	Trèfle dans chaumes d'orge.
3010	—	*b*	6,7	2,8	
3013	—	*e*	6,6	5,4	
3071	—	*a*	6,0	4,0	Champ en blé en mai 1963.
3072	—	*b*	5,4	2,7	
3074	—	*d*	5,8	2,4	
3077	Auzebosc	*a*	5,6	2,7	Même champ, partie plus argileuse, vers l'entrée route.
3078	—	*b*	5,8	1,9	
3 100	—	*a*	6,5	4,0	Caillouteux, argileux, en blé.
3 101	—	*b*	6,2	4,5	
3 035	La Fontelaye	*a*	6,7	7,0	Labour sur chaumes d'orge.
3038	—	*a*	6,8	7,7	Labour sur chaumes d'avoine.
3039	—	*b*	6,3	4,6	
3042	—	*e*	6,1	5,4	
3044	—	*a*	5,6	6,1	Prairie permanente depuis 40 ans, alt. pâturée, fertilisée aux scories ou scories potassiques
3045	—	*b*	5,7	5,0	
3049	—	*f*	6,6	5,5	
3128	St-Ouen-du-Breuil	*a*	5,8	3,9	Colza de printemps *Cetiom 1963*, chez M. Souday.
3129	—	*b*	5,9	3,3	Colza de printemps *Cetiom 1963*, chez M. Souday.
3133	—	*f*	6,4	2,7	
2940	Lammerville	*a*	6,1	5,4	Verger pommiers à cidre sur basses tiges.
2941	—	*b*	6,5	2,9	
2958	—	*a*	7,1	5,9	Jeune verger sur ex-prairie.

TABLEAU I (suite)

Nos Rech.	Commune	Prof.	pH	Zinc p. p. m.	Observations
3157	St-Denis-sur-Scie	*a*	5,7	4,3	Champ betteraves, prélèvements bilans azotés. HÉBERT.
3158	—	*b*	6,0	2,5	
3161	—	*e*	6,2	4,4	
2158	Manéhouville	*a*	6,9	5,2	Blé sain, à 5 m des taches.
2159	—	*b*	6,8	4,2	
2166	—	*a*	6,8	4,1	Lin sain, à 5 m des taches.
2167	—	*b*	6,8	2,8	
2932	Saint-Germain-sous-Cailly	*a*	7,3	5,2	Champ colza printemps, *Cetiom, 1962.*
2938	—	*g*	7,1	3,5	
2581	Sigy-en-Bray	*a*	7,0	2,7	Limon sur argile à silex.
2582	—	*b*	7,0	2,3	Exp. colza de printemps 61.
2588	Saint-Martin Osmonville	*a*	7,3	4,6	Exp. colza de printemps 61.
2589	—	*b*	7,3	3,4	
2229	Saint-Martin-en-Campagne	*a*	6,5	4,6	Champ de betteraves.
2230	—	*b*	6,7	2,8	Limon du Petit-Caux.
2223	Tourville-la-Chapelle	*a*	5,3	6,5	Prairie pâturée, assez bonne, jamais d'engrais.
2224	—	*b*	5,0	4,0	
2650	Étalondes	*a*	6,6	10,0	Limon léger.
2651	—	*b*	6,6	2,9	Champ de betteraves.
2655	—	*f*	7,0	2,8	
2644	—	*a*	7,5	4,8	Limon léger.
2645	—	*b*	7,6	3,4	Betteraves.
2648	—	*e*	5,8	3,2	
2693	Guerville	*a*	5,4	4,6	Limon.
2694	—	*b*	5,5	3,3	Betteraves.
2687	Millebosc	*a*	6,8	4,3	Limon.
2688	—	*b*	6,8	4,2	Trèfle violet.
2675	Saint-Pierre-en-Val	*a*	6,0	8,0	Limon.
2676	—	*b*	6,8	6,0	Betteraves fourragères.
2679	—	*e*	6,7	1,9	
2657	Le Tréport	*a*	7,3	6,4	Limon sableux et caillouteux en surface.
2658	—	*b*	7,3	4,9	
2661	—	*e*	7,4	3,1	

TABLEAU I (suite)

N°$_1$ Rech.	Commune	Prof.	pH	Zinc p. p. m.	Observations
3143	Rouge-Perrier	*a*	5,5	4,5	Limon sur argile à silex.
3144	—	*b*	5,8	3,5	
3147	—	*e*	6,1	2,2	Exp. bilan azote.
2859 *bis*	Bihorel-lès-Rouen	*a*	7,0	145	Jardin ordinaire de banlieue.
3630	Roncherolle-sur-le Vivier	*a*	7,4	14	Culture florale dans vallée banlieue Rouen.
25276	Gonfreville l'Orcher	*a*	7,2	166	Culture maraîchère intensive.

Les sols de culture de la Seine-Maritime sont grossièrement classés par tranches perpendiculaires à la mer, de l'ouest (région du Havre) à l'est (Petit-Caux).

On trouvera aussi dans le tableau, des indications sur le pH, et l'utilisation du terrain.

Répartition du zinc dans les sols.

Le graphique I montre la répartition des fréquences des taux de zinc dans les sols et sous-sols. En examinant ce graphique, on remarque :

1) Les sols sont normalement plus riches en zinc que les sous-sols.

2) La variation est plus forte pour les sols, en particulier les sols de jardin ou en cultures maraîchères sont nettement plus riches mais il y a aussi des sols de grande culture nettement pauvres, par exemple 2 à 3 p.p.m.

3) On reconnaît facilement les sols enrichis en zinc soit par des traitements de produits parasiticides, soit par apport volontaire d'oligoéléments. On peut donc attirer l'attention des usagers sur une éventuelle possibilité de toxicité.

4) Les premiers sous-sols (30 à 50 cm) et les sous-sols profonds (± 1 m) ont des teneurs analogues, en général 1 à 5 p.p.m.

Le graphique n° 2 précise par des courbes les résultats pour les 3 couches examinées.

L'examen des terres d'un même domaine montre, comme il fallait s'y attendre, une bonne uniformité des taux de zinc.

Pour le domaine du Lycée agricole d'Yvetot, on a les résultats ci-après :

Couche	Zinc en p.p.m.	
a	(2,7) et 4,0 à 6,4	médiane = 5,5
b	1,9 à 4,6 (et 7,2)	médiane = 3,0
c	2,4 à 5,4	moyenne 2,9

Pour La Fontelaye on trouve :

a	6,1 à 7,7	moyenne = 6,9
b	4,6 et 5,0	moyenne = 4,8
c	5,4 et 5,5	moyenne = 5,4

Pour Manéhouville :

Couche	Hors taches	Taches (ayant reçu des oligoéléments)	Moyennes	
			Hors taches	Dans taches
a	4,1 et 5,2	5,7 et 6,0	4,65	5,85
b	2,8 et 4,2	3,5 et 3,8	3,5	3,65
c	3,0		3,0	

CONCLUSION

La présente étude avait pour but de mettre au point une méthode de routine pour le dosage du zinc dans les sols, exécutable par un laboratoire agricole moyen.

Le point important est de se garantir des contaminations en zinc, très fréquentes dans un laboratoire ordinaire.

En conséquence, chaque détermination devra au moins être faite en double à 2 ou 3 jours d'intervalle, et l'analyse recommencée une troisième fois si la concordance n'est pas suffisante, par exemple à $\pm$ 5 p. 100 près.

Bien entendu, le prélèvement des échantillons ne devra pas faire intervenir d'objets en zinc ou galvanisés ou cadmiés.

Nous avons ensuite déterminé les niveaux moyens du zinc dans les sols de limon de la Seine-Maritime, ce qui permettra à l'avenir d'apprécier les besoins en cet oligoélément quand l'expérimentation appropriée aura été faite pour les différentes plantes.

En première approximation, il semble que des taux inférieurs à 4 p.p.m. puissent être considérés comme bas et ceux supérieurs à 7 p.p.m. comme bons, quoique sans doute insuffisants pour le développement maximum de certaines plantes.

Les doses non toxiques peuvent atteindre quelques dizaines de p.p.m. et sans doute plus de 100 pour des sols humifères de jardin.

En conséquence, et en admettant que l'engrais soit bien réparti, un certain temps avant semis, on peut assurer qu'un apport de 25 kg/ha de sulfate de zinc cristallisé ne présente aucun danger pour les cultures. Ce sel à 7 H_2O contient 22,7 p. 100 de métal, soit un enrichissement en valeur ronde, de 2 p.p.m. à l'hectare.

Nous nous proposons d'expérimenter dans les années à venir, l'effet d'un apport de sulfate de zinc sur les champs de lin de la Haute-Normandie.

Reçu pour publication en mars 1964.

SUMMARY

A ROUTINE METHOD OF DETERMINING ZINC IN SOILS

Chemical methods of trace-element determinations ought to be adapted to the limited means of the agricultural laboratories in operation. Zinc is extracted from the soil with diluted hydrochloric acid so as to give a final pH around 2. Higher pH results in inadequate extraction, and a lower pH yields large amounts of interfering ions and great variations in the zinc extracted from rich soils.

The classical method using dithizone for the determination of zinc is replaced by the use of a chlorinated anion exchanger and by ultimate titration with complexone.

Tabulated data are given of results mainly with loams in the Seine-Maritime, under different crops and to different depths of the soil.

ZUSAMMENFASSUNG

EINE ROUTINEMETHODE ZUR DOSIERUNG DES ZINKS IM BODEN AUF DIE BÖDEN DER HAUTE-NORMANDIE ANGEWANDT

Die chemischen Dosierungsmethoden der Spurenelemente müssen den begrenzten Möglichkeiten der gewöhnlichen Laboratorien angepasst werden. Die Autoren extrahieren das Zink des Bodens mittels verdünnter Salzsäure, um so ein End-pH von ugf 2 zu erhalten. Bei höherem pH ist der Auszug ungenügend, ein tiefer liegender pH-Wert bringt viele Stör-Ionen und für reiche Böden eine wichtige Veränderung des extrahierten Zinks herbei.

Die Autoren ersetzen die klassische Methode mit Dithizon durch Übergänge auf chloriertem anionischen Harz und ergänzen durch ein Titrieren mit Komplexon.

Eine Tabelle zeigt die hauptsächlich in den Lehmböden der Seine-Maritime für verschiedene Kulturen und in verschiedenen Tiefen gefundenen Resultate.

РЕЗЮМЕ

Обиходный метод дозировки цинка в почвах. Применение к почвам Верхней Нормандии.

Э. ЖУИ и ЛЭКАШЕ.

Химические методы дозировки микро-эленметов должны быть приспособлены к ограниченным средствам обычных сельскохозяйственных лабораторий. Авторы извлекали Цинк из почвы при помощи соляной кислоты разбавленной до получения конечной кислотности pH около 2. При pH более повышенном, нет возможности извлечь достаточные количества этого элемента, а pH более низкий дает большое количество связывающих ионов, и в случае почв богатых, — крупные вариации количеств извлеченного Цинка.

Авторы заменили для дозировки классический метод извлечения дитизоном, пропусканием раствора через хлорнокислые аниониты и титрованием при шомощи комплексона.

Приведенная таблица дает найденные результаты, главным образом для суглинистых почв Приморской Сены, при разного рода культурах и на разных глубинах.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BOAWN C., VIETS F. C. jr, CRAWFORD C. L., 1954. Effect of Phosphate Fertilizers on Zinc Nutrition of Field Beans. *Soil Science*, **78**, 1-8.

DARTIGUES A. et *al.*, 1963. Premiers résultats sur l'étude de la carence du Zinc dans le Sud-Ouest. *C. R. Acad. Agric. Fr.*, **5**, 266-279.

GRUNES D. L. et *al.*, 1961. Zinc Deficiency of Corn and Potatoes as related to soil and Plant Analyses. *Agron. Journ.*, **43**,, 68-71.

NAIR G. G. K., MEHTA B. V., 1959. Status of Zinc in Soils of Western India. *Soil Science,* **87,** 155-159.

NELSON J. L., BOAWN L. C., VIETS F. G. jr, 1959. A method of assessing Zinc status of Soils using Acid. Extractable Zinc and « Titratable Alkalinity » Values. *Soil Science,* **88,** 275-283.

PUMPHREY M. V. et *al.*, 1963. Method and Rate of Applying Zinc Sulfate for Corn on Zinc. Deficient soil in Western Nebraska. *Agron. Journ.,* **44,** 235-238.

ROUTCHENKO W., 1961. Détermination d'une carence en Zinc sur Maïs. *C. R. Acad. Agric. Fr.,* **15,** 739-741.

SHAW E., MENZEL R. G., DEAN L. A., 1954. Plant Uptake of Zinc 65 from soils and Fertilizers in the Greenhouse. *Soil Science,* **77,** 205-214.

VIETS F. G., jr BOAWN L. C., CRAWFORD C. L., 1954. Zinc contents and Deficiency Symptoms of 26 Crops Grown on Zinc Deficient Soil. *Soil Science,* **78,** 305-316.

Le Directeur-Gérant: M. L. CAGNAC

Imprimerie Bussière à Saint-Amand (Cher), France. — 24-9-1964.
Dépôt légal: 3e trimestre 1964. N° d'impression: 659.

ANNALES
AGRONOMIQUES

VOLUME 15 1964 NUMÉRO 5

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE
149, rue de Grenelle - PARIS-7e

Ann. agron., 1964, **15** (5), 519-538.

QUELQUES ASPECTS DE LA DÉSORPTION ET DES MOUVEMENTS D'IONS PHOSPHORIQUES DANS LE SOL ET DE LEUR PARTICIPATION A L'ALIMENTATION DES PLANTES

R. BLANCHET (1) et Colette CHAUMONT

Station agronomique de Châteauroux (Indre)

SOMMAIRE

L'étude de la désorption et de la diffusion des ions phosphoriques a été réalisée sur divers types de sols, à l'aide de résine anionique et de phosphore radioactif. L'influence de divers caractères des sols sur ces processus est examinée. Les ions PO_4 ne diffusant que sur de très faibles distances, les plantes s'alimentent essentiellement aux dépens des particules de sol qui se trouvent au voisinage immédiat des racines. L'interprétation physico-chimique et les conséquences agronomiques de ces faits sont discutées.

INTRODUCTION

L'alimentation phosphorique des plantes aux dépens des ions PO_4 adsorbés, et de la phase liquide du sol où ils se trouvent à une très faible concentration, est un problème ardu qui a retenu l'attention de nombreux chercheurs. FRIED et SHAPIRO (1961) ont présenté, à la lumière de leurs résultats, une ample discussion de cette question. Partant de données un peu différentes, OLSEN et *al.* (1962, 1963) ont également mis en évidence l'importance nécessaire des mouvements d'ions phosphoriques dans le sol.

Ceux-ci revêtent divers aspects :

— La désorption de ces ions, la solution du sol n'en renfermant habituellement, à un instant donné, qu'une quantité bien inférieure aux besoins de la culture (FRIED et *al.*, 1957 ; SHAPIRO et FRIED, 1959).

— Leur transport vers les racines au moyen des courants d'eau qui s'établissent sous l'effet de l'évapotranspiration (SHAPIRO et *al.*, 1960 ; OLSEN et *al.*, 1962).

(1) Adresse actuelle : Station d'Agronomie — Toulouse,

— Enfin, ce mode de transport paraissant insuffisant pour expliquer l'alimentation, il est nécessaire d'examiner la diffusion propre des ions PO_4 dans le sol.

Rappelons en effet, à titre d'exemple (BLANCHET, 1964), qu'une culture d'orge utilise en climat tempéré, sur l'ensemble de sa végétation, environ 300 mm d'eau, soit 3 000 t/ha ; si la solution du sol renferme 0,2 mg P par litre, l'absorption de 3 000 t d'eau apporte au contact des racines 0,6 kg P. Or, la quantité totale de P absorbée par la culture est de l'ordre de 20 à 25 kg. La plante a donc dû concentrer le phosphore, par rapport à la solution du sol, trente à quarante fois.

Une autre question est d'ailleurs soulevée par ces faits : la plante s'alimente-t-elle à partir de l'ensemble de la couche de sol où l'on rencontre des racines, ou seulement au voisinage de celles-ci ? L'étude des mouvements d'ions PO_4, et de l'appauvrissement du sol au contact des racines, doit permettre de répondre à cette question.

Nous rapportons ici quelques premiers résultats relatifs à ces problèmes.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

1. — *Étude de la désorption des ions PO_4*

Ces études ont été effectuées à l'aide de résine anionique Dowex 2 × 4 (AMER, 1962), utilisée sous forme de résine-Cl ; sa capacité d'échange est voisine de 1 méq. par gramme. Des poids variés de résine et de divers sols, dont les valeurs L avaient été préalablement déterminées (LARSEN et SUTTON, 1963), ont été agités en suspension dans l'eau pendant des durées croissantes. La résine était ensuite séparée du sol par tamisage (technique de AMER, 1962), puis éluée par ClH 0,1 N.

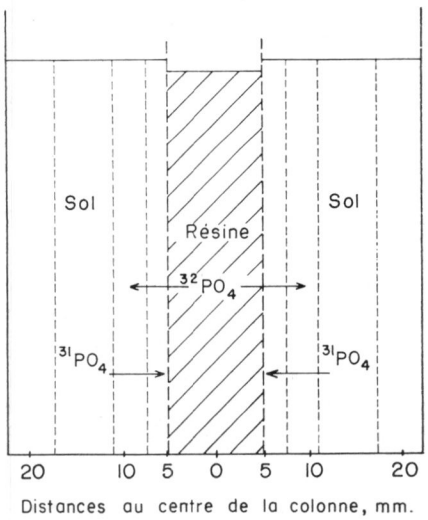


FIG. 1. — *Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais de diffusion*

Dans une autre série d'essais, les sols et la résine n'étaient pas mis en suspension, mais seulement mélangés intimement et maintenus au voisinage de l'humidité équivalente.

Les sols utilisés appartenaient aux types très divers rencontrés dans la région Centre-Ouest (STUDER et BLANCHET, 1962). Les diverses formes de rétention du phosphore ont été examinées par la technique de CHANG et JACKSON (1957).

2. — *Mouvements d'ions PO_4*

Ces mouvements ont été étudiés sur les mêmes sols, à l'aide de ^{32}P sans entraîneur et de la même résine. Une colonne de résine de 1 cm de diamètre était entourée de terre, et, après divers temps, celle-ci était séparée en couronnes de diamètres croissants, à l'aide de tubes métalliques appropriés (graph. 1). Les sols étaient maintenus soit à l'humidité équivalente, soit à des humidités déterminées.

Diverses combinaisons ont été utilisées pour enrichir le sol et la résine en ^{31}P ou ^{32}P (tabl. 1), de manière à étudier divers aspects de la diffusion.

TABLEAU I

Divers traitements réalisés pour l'étude de la diffusion des ions phosphoriques

Traitement	Apports		Mouvement étudié
	Sol	Résine	
1	^{32}P	Néant	^{31}P et ^{32}P sol → résine
2	Néant	^{32}P	^{32}P résine → sol ^{31}P sol → résine
3	Néant	$^{31}P + ^{32}P$	^{31}P et ^{32}P résine → sol

Pour « marquer » le sol, celui-ci était agité pendant quinze jours, en suspension, avec ^{32}P, puis séché et homogénéisé ; la résine était de même enrichie par contact avec des solutions de ^{31}P et ^{32}P, puis séchée.

3. — *Appauvrissement du sol au contact des racines*

Afin d'examiner le rôle de l'exploration radiculaire du milieu dans l'alimentation phosphorique, nous avons réalisé l'expérience dont le schéma est indiqué par le graphique 2. De jeunes plants de maïs ont été repiqués dans des vases de végétation renfermant 7,5 kg de quartz broyé, surmonté d'une couche de 4 kg de sol, en groupant bien les racines dans le trou de plantation. Le sable était enrichi en N, S, Ca, Mg et oligo-éléments par une solution nutritive. La seule source de P et K dont pouvaient disposer les plantes était la couche de sol, qui avait été bien homogénéisée et n'avait reçu aucun apport de ces éléments, afin de ne pas créer de microhétérogénéités. Les essais ont été effectués sur les divers sols mentionnés ci-dessus.

Les racines principales et adventives se sont développées en partie dans le sol, mais surtout dans le sable. Le sol n'étant pas très exploré dans l'ensemble, il est possible d'examiner l'appauvrissement des diverses tranches, en fonction du degré d'exploration radiculaire auquel elles ont été soumises. Une petite quantité de ^{32}P (50 µc) a été apportée sur les feuilles, deux semaines avant la récolte, pour qu'elle diffuse vers les racines et, par excrétion, marque les portions de sol les plus exploitées (BARBIER et *al.*, 1954).

Afin de réaliser des mouvements d'eau comparables à ceux qui interviennent en plein champ, les plantes ont été recouvertes d'une cage de polyéthylène ; sable et sol étaient maintenus au voisinage de l'humidité équivalente.

A la récolte, après un mois de végétation, les diverses couronnes de sol ont été séparées les unes des autres par des cylindres métalliques (graph. 2). Les racines ont été extraites par l'eau et pesées dans chacune des fractions, où ont été dosées la radioactivité du sol, la concentration en P de la solution du sol (équilibre avec une solution de Cl_2Ca 0,01 N, au rapport sol/eau = 1/4), et la teneur en P isotopiquement diluable en quinze jours. A titre comparatif, le potassium échangeable a été également dosé, ainsi que la concentration en K des solutions du sol.

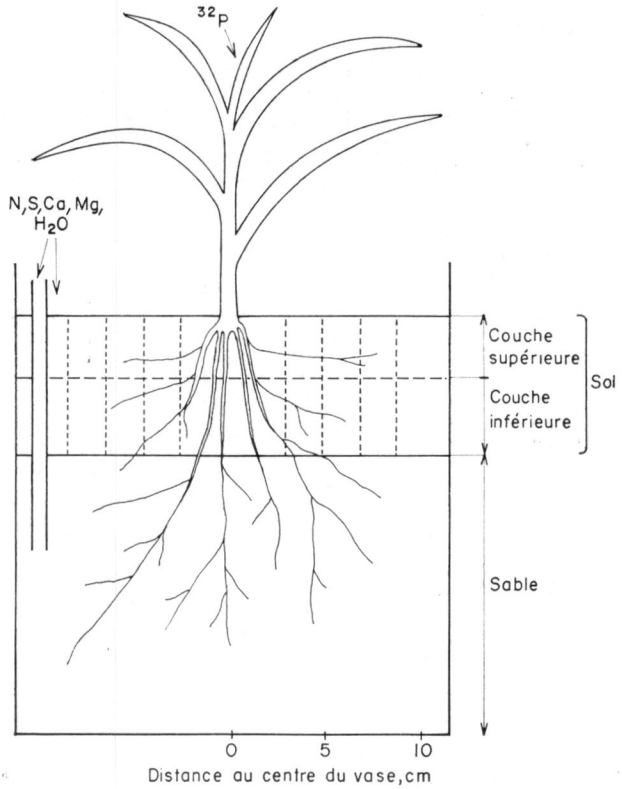


FIG. 2. — *Schéma du dispositif expérimental utilisé pour obtenir des fractions de sol diversement exploitées par les racines*

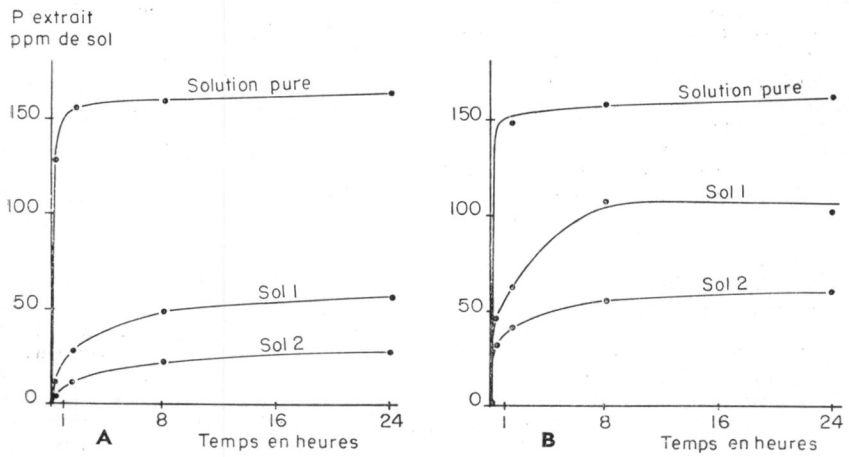


FIG. 3. — *Quantités de phosphore extraites par la résine en fonction du temps*
A : 0,1 g de résine par gramme de sol
B : 10 g de résine par gramme de sol

RÉSULTATS

1. — *Vitesses et équilibres de désorption*

a) *Aspect général.*

Le graphique 3 représente les résultats obtenus sur deux sols dont les réserves phosphoriques sont très comparables, mais dont les pouvoirs adsorbants sont très différents (estimation d'après le rapport C/L et les isothermes d'adsorption) :

	Sol n° 1 (limon)	Sol n° 2 (sol brun très argileux)
Valeurs L, ppm de sol	175	167
P isotopiquement diluable en 15 jours, ppm	126	108
Concentrations C des solutions du sol, mg/L	0,3	0,075
Rapport C/L x 10^3	1,71	0,45
Pouvoir adsorbant	assez faible	élevé

Des échantillons de 1 g de ces deux sols ont été agités dans 100 ml d'eau, pendant des temps variables, avec des quantités de résine allant de 0,1 g à 10 g. Dans des conditions identiques, la quantité de phosphore correspondant aux valeurs L, soit 170 µg P, a été agitée dans 100 ml d'eau avec les mêmes poids de résine. Le graphique 3 montre que les ions PO_4 de cette solution sont adsorbés très rapidement par la résine ; l'adsorption est sensiblement totale en une heure, même en présence d'une faible quantité de résine. Dans un mélange sol-résine, la vitesse d'adsorption des ions PO_4 par la résine peut donc être assimilée, en première approximation, à la vitesse de désorption des ions PO_4 par le sol.

Les deux sols cèdent beaucoup plus lentement que la solution leurs ions PO_4, et présentent entre eux un comportement tout différent. En présence de la plus faible quantité de résine (graph. 3 *a*), la désorption n'a intéressé en 24 heures que 40 p. 100 des réserves du sol n° 1, et 15 p. 100 de celles du sol n° 2. L'allure générale de la désorption est approximativement celle d'une réaction de premier ordre, conformément aux observations de FRIED et *al.* (1957).

Lorsque l'on introduit une quantité de résine cent fois plus grande (graph. 3 *b*), la quantité d'ions PO_4 désorbés pendant le même temps est plus élevée, mais elle ne représente encore qu'une fraction limitée des réserves adsorbées. L'écart entre les deux sols demeure très important.

Ainsi, la désorption des ions PO_4 est lente par rapport à celle d'autres ions (K^+ par exemple), du moins lorsqu'elle représente un épuisement appréciable du sol ; d'autre part, la vitesse de désorption n'est pas définie, elle dépend de l'élimination rapide et complète des ions désorbés, les diverses réactions mises en jeu étant conditionnées par des équilibres (BLANCHET, 1959, 1964).

b) *Influence du pouvoir adsorbant du sol.*

Ces diverses considérations cinétiques expliquent l'influence du pouvoir adsorbant sur la vitesse de désorption, telle qu'elle ressort, sur les graphiques 3 *a* et 3 *b*,

de la comparaison des deux sols. Une même quantité d'ions PO_4 adsorbés est en effet en équilibre avec une phase liquide d'autant plus diluée que le pouvoir adsorbant est plus élevé. Or, plus cette phase liquide est diluée, plus les réactions tendant à en éliminer les ions PO_4 sont lentes (adsorption par une résine, absorption par une plante...), donc plus la désorption est elle-même ralentie. Ces faits sont illustrés par le graphique 4, où, pour un ensemble de sols divers, les rapports

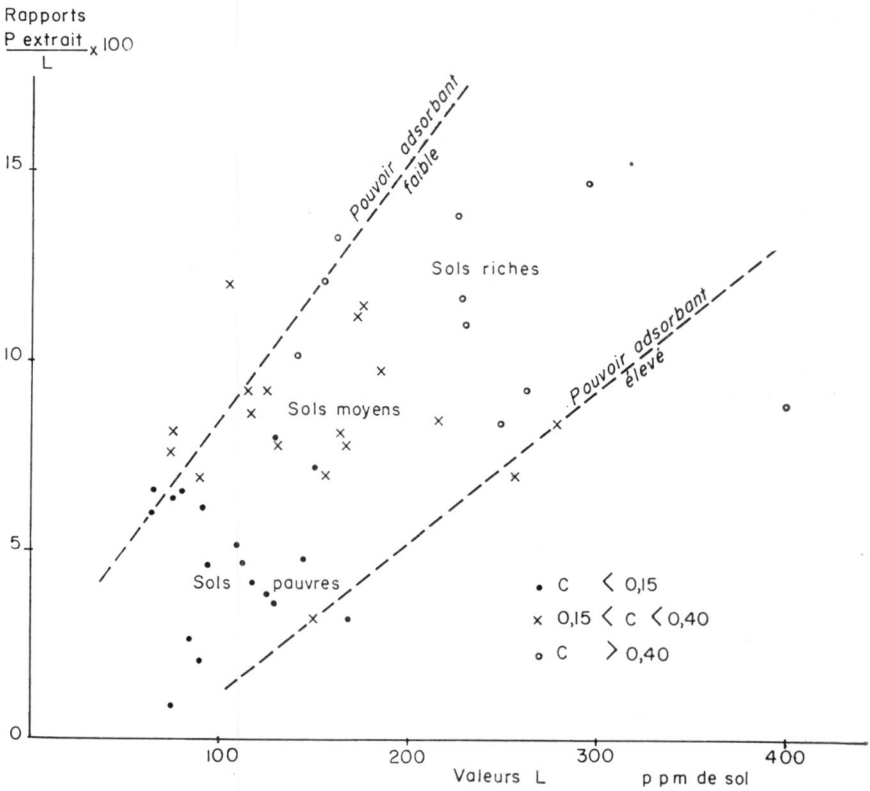


FIG. 4. — *Rapports* $\frac{P \text{ extrait par la résine}}{\text{Valeurs } L} \times 100$ *en fonction des valeurs L, dans des sols de divers pouvoirs adsorbants*
C : concentrations en P des solutions des sols, mg P par litre.

$\frac{P \text{ extrait par la résine}}{L}$, c'est-à-dire les fractions de L extraites, sont portées en fonction des mêmes valeurs L. Celles-ci représentent l'ampleur des réserves adsorbées ; le pouvoir adsorbant est d'autant plus élevé que, pour une valeur donnée de L, la concentration de la solution du sol est plus faible. Sur le graphique 4, la division en trois classes des concentrations des solutions du sol permet donc d'estimer approximativement le pouvoir adsorbant. Dans cet essai, 10 g de sol étaient agités, pendant huit heures, avec 0,1 g de résine.

Ces résultats (graph. 4) montrent que l'enrichissement des sols entraîne une désorption de plus en plus importante et rapide des ions PO_4. L'influence du pouvoir

adsorbant est très marquée : plus le pouvoir adsorbant est élevé, plus la désorption est lente et limitée. Tout se passe donc comme si la vitesse de désorption était une fonction croissante de la concentration en P de la solution du sol, c'est-à-dire du potentiel électrochimique des ions PO_4. La nature des adsorbants, telle qu'elle peut être déduite de la technique de CHANG et JACKSON (1957), ne paraît pas exercer une influence très importante sur ces processus.

c) *Effets de contacts sol-résine au cours de la désorption.*

Cette question a été étudiée en faisant varier dans la proportion de 1 à 1 000 les quantités de résine mises au contact d'un même poids de terre, d'une part en suspension, d'autre part en mélange intime sol-résine maintenu à l'humidité équivalente. Dans les deux cas, la durée des essais était de 24 heures ; ils ont été effectués avec le sol de limon n° 1 ci-dessus.

Le tableau 2 indique les résultats obtenus. En suspension, l'extraction du phosphore est beaucoup plus intense qu'en milieu solide (sol humide), mais l'écart entre les deux séries de résultats diminue au fur et à mesure que la proportion de résine augmente. Lorsque cette proportion est la plus forte (10 g de résine pour 1 g de sol), les particules de terre sont, même en milieu solide, entourées de grains de résine, et les contacts entre les deux adsorbants sont très étroits ; la désorption est alors importante.

TABLEAU 2

Comparaison de l'extraction du phosphore par la résine, en suspension et en sol humide

Grammes de résine, par gramme de sol	P extrait, en p.p.m. de sol		Rapport : P extrait suspension / P extrait sol humide
	Suspension	Milieu solide (sol humide)	
0,01	12	1,7	7,05
0,02	15,4	2,8	5,55
0,04	20	4,7	4,25
0,10	31	6,3	4,90
0,20	41,3	9	4,60
0,50	53,1	12,5	4,25
3	77,5	33,8	2,30
10	81,6	56,3	1,45
P extrait par 10 g résine / P extrait par 0,01 g résine :	$\frac{81,6}{12} = 6,8$	$\frac{56,3}{1,7} = 33,1$	

Il n'en est pas de même quand la quantité de résine est mille fois plus faible : les contacts ne peuvent être assurés, dans ce cas, qu'en suspension, au moyen de l'agitation. On observe alors un très gros écart relatif des quantités de P désorbées dans les deux milieux.

L'influence de la quantité de résine introduite est ainsi beaucoup plus faible en suspension qu'en milieu solide. Ces faits mettent donc en évidence :

— l'importance des contacts sol-résine sur l'ampleur de la désorption ;

— en conséquence, les mouvements vraisemblablement réduits des ions PO_4 en milieu solide.

2. — *Diffusion des ions phosphoriques dans le sol humide*

Le dispositif d'étude indiqué par le graphique 1 a été appliqué, pendant des temps variés, à différents sols. Les diffusions observées ont toujours été très réduites et deux facteurs physico-chimiques se sont révélés prépondérants dans ces mouvements d'ions :

— la concentration des solutions du sol, qui, avec la teneur en eau, détermine la quantité d'ions PO_4 présents dans la phase liquide ;

— le pouvoir adsorbant du sol, qui représente le champ électrostatique s'exerçant à l'égard de ces ions.

a) *Amplitude de la diffusion.*

Qu'ils se soient effectués dans le sens sol-résine ou résine-sol, les mouvements étudiés n'ont toujours intéressé que de très faibles distances, comme l'indique le tableau 3 (durée des essais : 48 heures ; sol n° 1, humidité équivalente). On n'observe une différence nette de la radioactivité du sol, dans l'un ou l'autre sens, que sur une distance de l'ordre du millimètre.

TABLEAU 3

Répartition des ions $^{32}PO_4$ selon la distance sol-résine

Distance moyenne sol-résine, (mm)	Radioactivité, coups/minute par gramme de sol	
	Sol marqué + résine sans P Mouvement sol → résine	Résine marquée + sol non marqué Mouvement résine → sol
1	4 990	2 630
4	5 600	165
9,2	5 460	0
20	5 520	0
Radioactivité initiale	5 550	5 700 (par g résine)

La variation relative de la radioactivité est cependant beaucoup plus grande lorsque la diffusion s'effectue de la résine vers le sol, indiquant l'influence très marquée du pouvoir adsorbant du sol sur ces mouvements d'ions.

b) *Influence de la teneur en eau du sol.*

Ces essais ont été effectués sur deux sols de limon de niveaux phosphoriques différents :

	Sol A	Sol B
Concentrations des solutions du sol, mgr P/litre	0,3	0,08
Valeurs L, ppm de sol	175	93
Pouvoir adsorbant	assez faible	élevé

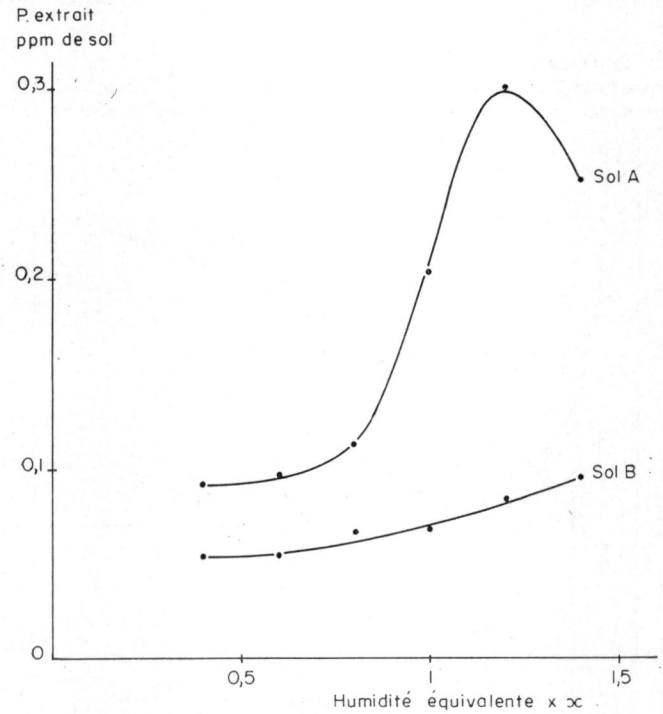


FIG. 5. — *Quantités de phosphore ayant diffusé vers la résine, en fonction de la teneur en eau des sols*

Ces sols ont été maintenus pendant cinq jours à des teneurs en eau représentant diverses fractions de leur humidité équivalente (H éq × 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1 ; 1,2 ou 1,4). Les quantités de ^{31}P ayant diffusé vers la résine sont indiquées par le graphique 5, qui met en évidence l'importance du taux d'humidité sur ces phénomènes de diffusion. L'effet est particulièrement marqué dans le sol le plus riche, dont la phase liquide est plus concentrée en ions PO_4.

c) *Influence de la concentration de la solution du sol et du pouvoir adsorbant.*

Le graphique 6 indique les résultats obtenus au cours d'un essai effectué avec divers sols n'ayant subi aucun traitement, placés pendant 48 heures autour d'une colonne de résine marquée par ^{32}P, avec une très faible quantité d'entraineur. Les

mouvements d'ions $^{31}PO_4$ du sol vers la résine d'une part, et d'ions $^{32}PO_4$ de la résine vers le sol d'autre part, sont représentés en fonction de la concentration en P des solutions des sols.

Les quantités de ^{31}P cédées par le sol à la résine, quoique toujours faibles en valeur absolue, sont une fonction croissante de la concentration de la solution du sol. Ce résultat n'est pas surprenant, la diffusion des ions PO_4 étant proportionnelle au nombre d'ions présents dans la phase liquide du sol.

Par contre, les quantités de ^{32}P ayant diffusé de la résine vers le sol varient de façon inverse : elles sont d'autant plus grandes que la concentration de la solution du sol est plus faible, et le pouvoir adsorbant plus élevé. Ces faits mettent en évi-

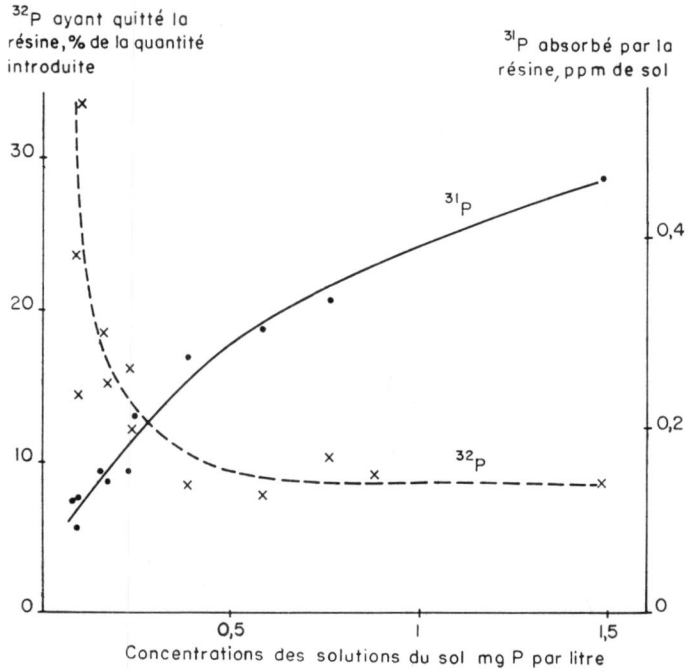


FIG. 6. — *Mouvements d'ions phosphoriques dans les colonnes sol-résine, en fonction de la concentration en P des solutions des divers sols étudiés.*

dence le grand rôle exercé par le pouvoir adsorbant du sol dans les phénomènes de diffusion. Les mouvements résine-sol, dus au pouvoir adsorbant de celui-ci, ont été beaucoup plus importants que les mouvements inverses sol-résine.

d) *Influence du temps sur les processus de diffusion.*

Le graphique 7 représente les quantités de ^{32}P recueillies, après des temps croissants, sur des colonnes de résine placées au contact de sols marqués. Au bout de quelques jours, la vitesse de la diffusion des ions PO_4 diminue fortement. Ce fait peut s'expliquer par l'établissement d'un gradient de concentration en ions phosphoriques, entre la résine et les particules de sol situées à son voisinage. Le champ d'attraction exercé par la résine s'atténue ainsi progressivement, au fur et à mesure

qu'elle capte des ions, et que le sol placé à son contact immédiat s'appauvrit. Les mouvements d'ions PO_4 par diffusion du sol vers un autre adsorbant supposent donc que les ions phosphoriques soient éliminés de l'autre adsorbant antagoniste. Cette condition est réalisée, par exemple, dans l'alimentation des plantes, par migration du phosphore vers les parties aériennes.

3. — *Relations avec l'alimentation phosphorique des plantes*

a) *Comparaison de l'extraction du phosphore par la résine et de l'absorption par les plantes.*

Le graphique 8 permet de comparer deux séries de résultats :

— quantités de phosphore absorbées par le ray-grass au cours de la détermination des valeurs L (première coupe), selon la technique de LARSEN et SUTTON (1963)

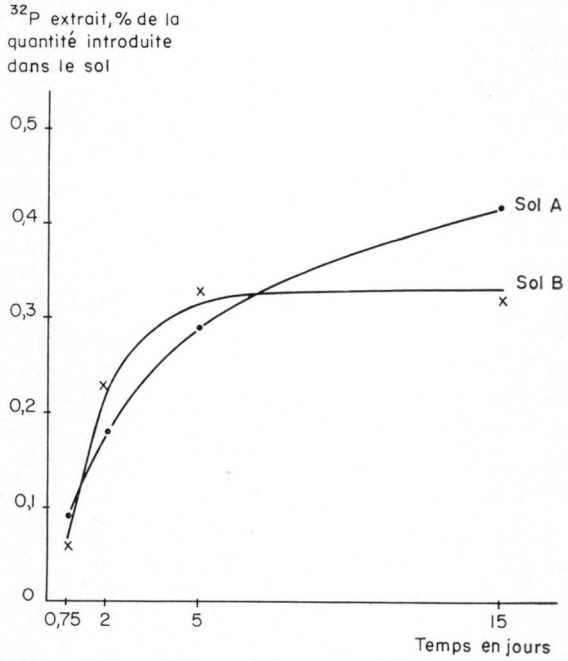


FIG. 7. — *Quantités de phosphore ayant diffusé vers la résine, en fonction du temps.*

— P extrait en huit heures par la résine, dans une suspension renfermant 0,01 g de résine par gramme de sol.

La corrélation entre ces deux variables est bonne ; il est donc probable que les deux phénomènes obéissent aux mêmes facteurs, notamment le pouvoir adsorbant du sol, et les contacts des particules de terre avec la résine ou les racines, dont nous avons examiné ci-dessus l'influence.

b) *Alimentation phosphorique et exploration du sol par les racines.*

Dans les essais ci-dessus (valeurs L), l'exploration du sol par les racines est très intense, 500 plants environ de ray-grass se développant sur 400 g de sol mélangé à du sable. Des conditions plus proches de celles que l'on rencontre dans la nature

TABLEAU 4

Production de matière sèche et composition de celle-ci dans les deux sols comparés

	Sol n° 1 (pouvoir adsorbant assez faible)	Sol n° 2 (pouvoir adsorbant élevé)
Matière sèche, g par vase :		
partie aériennes	12,20	2,90
racines	9,70	2,40
P % de matière sèche, parties aériennes	0,37	0,18
P total dans les parties aériennes, mg	45	5,20
K % de matière sèche, parties aériennes	3,15	5
K total dans les parties aériennes mg	385	144

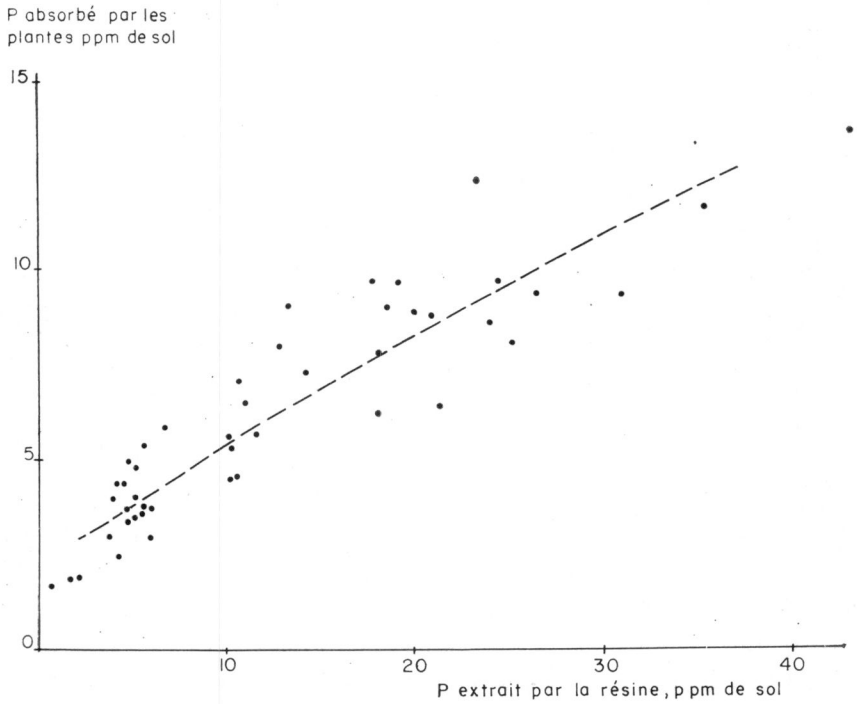


FIG. 8. — *Quantités de phosphore absorbées par les plantes, en fonction des quantités de P extraites par la résine*

ont été réunies dans l'expérience réalisée avec un plant de maïs explorant différemment diverses portions de sol (graph. 2). Nous comparerons surtout les résultats obtenus sur les deux sols nos 1 et 2 décrits ci-dessus (cf. aspect général des vitesses et équilibres de désorption), dont les valeurs L sont très voisines, mais les pouvoirs adsorbants très différents. Les résultats obtenus sur ces deux échantillons sont bien représentatifs de l'ensemble des données recueillies sur les 16 sols expérimentés.

Les récoltes de matière sèche et la composition des plantes sont indiquées par le tableau 4. Sur le sol n° 1, la plante a réalisé un bon développement de ses racines et parties aériennes, dont la teneur en P est moyenne. Par contre, dans le sol n° 2, le développement végétatif est très faible, et la plante apparaît nettement carencée en P. L'alimentation phosphorique défectueuse a bien constitué le facteur limitant la croissance : la teneur en potassium est très élevée, les autres éléments étaient apportés en quantités largement suffisantes, et les propriétés physiques des sols étaient bonnes.

En réduisant la croissance des parties aériennes et des racines, cet état de carence phosphorique a fortement limité l'exploration du sol par le système radiculaire. Celui-ci a bien assuré l'alimentation potassique dans ce sol riche, mais non l'alimentation phosphorique. Nous retrouvons ainsi le « cercle vicieux » déjà signalé (Blanchet, 1961) : dans une terre pauvre, la plante est chétive, les racines se développent peu, et le sol est peu exploré. Notons d'autre part que, du point de vue phosphorique, les deux sols ne diffèrent guère que par l'intensité de leur pouvoir adsorbant, dont l'effet a donc été considérable, de même que sur la désorption et la diffusion des ions PO_4, examinées ci-dessus.

Le tableau 5 permet de distinguer, à l'aide des dosages effectués sur les différentes tranches de sol à la fin de la culture, la provenance du phosphore et du potassium absorbés. Cette étude n'est valable que dans le sol n° 1, où la plante a absorbé 45 mg P à partir de 4 kg de sol, soit 11, 3 p.p.m., ou 6,45 p. 100 de la valeur L ; sur le sol n° 2, où l'absorption de P représente moins de 1 p. 100 de la valeur L, l'appauvrissement se confond avec l'erreur expérimentale.

L'exploration du sol par les racines, à l'égard de l'absorption du phosphore, peut être estimée à la fois par le poids des racines dans les diverses tranches, et par la radioactivité excrétée. Ces deux caractères sont en assez bonne concordance, et font apparaître une exploration rapidement décroissante depuis le centre du vase jusqu'aux bords (tabl. 5).

Les teneurs en phosphore, qu'il s'agisse de P isotopiquement diluable ou de la concentration de la solution du sol, présentent une variation inverse ; l'appauvrissement du sol ne s'est manifesté que vers le centre du vase, bien exploré par les racines. Les teneurs des couches externes sont très proches des valeurs initiales ; elles n'ont donc cédé à la plante que des quantités infimes d'ions PO_4.

La variation des concentrations des solutions du sol présente plus d'ampleur que celle des teneurs en P isotopiquement diluable, conformément aux lois générales de l'adsorption. A un même instant, cette solution du sol possède une hétérogénéité considérable, puisque sa composition varie dans la proportion du simple au double sur une distance de 10 cm. Les mouvements d'eau représentaient cependant une évapotranspiration d'environ 100 ml par jour, soit 25 ml par kg de terre ; au champ, ces pertes d'eau correspondraient à une évapotranspiration assez intense, de l'ordre de 8 mm par jour. Ces mouvements d'eau ont donc été très insuffisants pour homo-

TABLEAU 5

Appauvrissement du sol selon le degré d'exploration radiculaire

Distance au centre du vase (cm)	Poids de sol correspondant (g)	Radioactivité (coups/mn/g de sol)	Racines (mg par g de sol)	Éléments adsorbés, p. p. m. de sol		Concentration des solutions du sol (mg par litre)		(pH)
				P Isotopiquement diluable	K Échangeable	P	K	
Couche supérieure								
1,5	274	126	12,90	103	80	0,15	2,5	7,1
4	211	55	0,95	108	79	0,20	2,2	6,9
5,9	271	7	0,75	111	78	0,20	2,2	7
7,7	353	traces	1,32	112	80	0,23	2,2	6,8
10	795	traces	1,51	120	94	0,29	2,6	6,6
Couche inférieure								
4	280	10	2,38	100	75	0,16	2,2	6,7
5,9	362	traces	0,71	104	80	0,18	2,1	6,7
7,7	470	traces	2,84	112	80	0,21	2,8	6,8
10	1058	traces	1,71	125	88	0,26	3,3	6,5
Valeurs initiales				126	150	0,30	8,7	6,5

généiser le sol, et la phase liquide ne fait que refléter la teneur en ions PO_4 adsorbés.

Conformément aux faits rapportés ci-dessus, la diffusion propre de ces ions n'a pas non plus assuré la reconstitution des réserves dans les zones appauvries par les racines. Celles-ci puisent donc le phosphore dans les particules de sol qui se trouvent à leur voisinage immédiat ; s'il était possible de mesurer l'appauvrissement à l'échelle des agrégats, il est probable que les différences de compositions seraient encore beaucoup plus grandes que celles qui sont indiquées ici.

En ce qui concerne le potassium, les résultats sont très différents ; les teneurs en K échangeable et les concentrations des solutions du sol sont presque homogènes dans tout le sol. Ce fait peut s'expliquer d'une part en raison de la diffusion beaucoup plus rapide des ions K^+, et d'autre part par l'action plus importante des mouvements d'eau, la solution du sol renfermant des quantités beaucoup plus grandes de potassium que de phosphore. Dans d'autres sols étudiés au cours de cette expérience, où l'exploration radiculaire était moindre, nous avons cependant observé des hétérogénéités importantes, les zones les plus explorées étant beaucoup plus appauvries en ions K^+.

DISCUSSION

Nous envisagerons successivement l'aspect physicochimique et l'aspect agronomique de ces problèmes.

1. — *Aspect physico-chimique*

a) *Désorption.*

La désorption des ions PO_4 représente le premier stade de leur mouvement vers les racines des plantes. De manière au moins qualitative, la désorption peut être comparée à la dissolution d'un composé peu soluble, selon une réaction de premier ordre (Lamm et *al.*, 1963), soit :

$$\frac{dc}{dt} = K\ (Céq\text{-}C)$$

où : K = constante de vitesse de la désorption, fonction de l'énergie d'activation, c'est-à-dire, pour une espèce ionique donnée, de la nature de l'adsorbant et du mode de liaison.

Céq = concentration à l'équilibre
C = concentration à l'instant considéré

Lorsque le sol n'est pas soumis à un épuisement très intense, le facteur essentiel apparaît le terme (Céq — C) ce qui explique que la désorption soit beaucoup plus abondante et rapide dans les sols de faible pouvoir adsorbant (graph. 4), où ce terme atteint aisément des valeurs relativement élevées. Il peut en aller différemment s l'épuisement est plus poussé, et provoque la rupture de liaisons plus énergiques (Ulrich et *al.*, 1962). L'application de la cinétique hétérogène peut également être envisagée (Juste et Delmas, 1960).

b) *Diffusion.*

Dans un travail théorique non publié, Low [1] a présenté une interprétation de la diffusion des ions minéraux dans le sol qui nous paraît bien rendre compte des

faits observés. Le flux J d'ions d'une espèce donnée, diffusant à travers une surface plane de surface A pendant l'unité de temps, serait ainsi défini :

$$J = - \beta A \lambda \left[RT \frac{dc}{dx} + ZFc \frac{d\psi}{dx} \right]$$

β : terme correctif, inférieur à 1, tenant compte de la géométrie du milieu ; il peut être assimilé au facteur de « tortuosité » de OLSEN et WATANABE (1963).

A : mobilité propre des ions (vitesse de déplacement sous l'action d'une force-unité donnée).

R : contante des gaz.

T : température absolue.

C : concentration des ions considérés dans le milieu.

x : distance.

Z : valence des ions.

F : Faraday.

Ψ : potentiel électrique, fonction des interactions ioniques et de la charge des particules.

En établissant cette relation, LOW admet que la force imprimant le mouvement d'ions par diffusion est la variation, par unité de longueur, de leur énergie libre partielle molaire $\overline{G}$, soit $\frac{-d\overline{G}}{dx}$, et d'autre part, que la vitesse de diffusion est proportionnelle à cette force ($v = -\lambda \frac{d\overline{G}}{dx}$), dans un régime stationnaire.

Pour une espèce ionique donnée, et à une température déterminée, la diffusion serait donc sous la dépendance des principaux facteurs suivants :

— la granulométrie et peut-être même la structure du sol (terme β) ;

— la teneur en eau, qui conditionne la surface A ;

— la concentration C de la solution du sol ;

— le potentiel électrique Ψ qui, pour les solutions diluées que l'on rencontre dans le sol, représente surtout l'attraction exercée par les particules de sol, c'est-à-dire le pouvoir adsorbant ;

— la distance x considérée, sur laquelle peut s'établir un gradient.

Nous n'avons pas étudié l'influence du premier facteur (géométrie du sol), qui peut revêtir une certaine importance (OLSEN et WATANABE, 1963). Les faits expérimentaux rapportés ci-dessus mettent bien en évidence, par contre, l'effet des quatre autres, en particulier teneur en eau, concentration de la solution du sol et pouvoir adsorbant. Cette interprétation physico-chimique nous semble donc pouvoir être retenue, comme expression d'ensemble des conditions de la diffusion des ions PO_4 dans le sol. En raison de leur faible mobilité propre, de leur faible concentration dans la solution du sol et de leur adsorption intense, leur diffusion ne s'effectue que sur des distances très réduites. Il en résulte que les racines des plantes ne peuvent s'alimenter qu'aux dépens des particules de sol situées à leur voisinage immédiat, et n'exploitent qu'une fraction limitée du sol. Ces faits sont sans doute la principale raison des effets de contact sol-racines (ou sol-résine) qui ont été mis en évidence (BLANCHET et *al.*, 1962).

(1) P. F. LOW, discussion présentée à un groupe de travail de l'Agence internationale de l'Énergie atomique, Vienne, mai 1963.

2. — *Aspect agronomique*

Il est assez facile de tirer les conséquences agronomiques de ces phénomènes physico-chimiques.

a) *Importance du développement radiculaire.*

L'exploration intense du sol par les racines est une condition essentielle de l'alimentation des plantes, non seulement en phosphore, mais également en tous les composés devant diffuser dans le sol, par exemple l'eau et les autres éléments minéraux (MAERTENS et STUDER, 1963 ; MAERTENS, 1964). L'alimentation phosphorique ne constitue parmi cet ensemble qu'un cas particulièrement accusé (WIERSUM, 1962) ; l'alimentation potassique possède à cet égard plus de souplesse, la diffusion des ions K^+ étant meilleure.

b) *Fertilisation et types de sols.*

La fertilisation doit consister à créer ou à maintenir un pouvoir alimentaire satisfaisant dans la quantité de terre réellement exploitée par les racines, celle-ci ne représentant qu'une fraction, variable selon les sols, de la terre arable. Selon les possibilités de diffusion que permettent les divers types de sols, et en particulier leur pouvoir adsorbant, la fertilisation doit donc revêtir des aspects très différents, les terres de pouvoir adsorbant élevé ayant besoin de réserves beaucoup plus importantes (tabl. 4). En constituant de petites zones plus riches, la fumure annuelle et éventuellement la localisation assurent de meilleures conditions d'alimentation.

c) *Conception de la solution du sol.*

Le tableau 5 montre les hétérogénéités que l'on peut rencontrer dans la solution du sol, que les mouvements habituels d'eau sont loin de suffire à homogénéiser. Selon la conception de LEWIS et QUIRCK (1962), la solution du sol reflète surtout le potentiel électrochimique des réserves adsorbées, et leur aptitude à diffuser dans le système sol-solution, plutôt que le véritable pouvoir alimentaire. Elle indique ainsi une image des équilibres sol-solution, sans pourtant rendre compte de la cinétique de leur établissement. Si, sur l'ensemble du sol, la désorption des ions PO_4 est suffisamment rapide pour alimenter largement les cultures (FRIED et *al.*, 1957), il n'en est pas nécessairement de même lorsque la plante ne s'alimente qu'à partir d'une fraction limitée du sol et des réserves adsorbées.

CONCLUSIONS

L'étude des divers aspects que revêt l'alimentation phosphorique des plantes, aux dépens d'ions PO_4 adsorbés par le sol, conduit aux conclusions suivantes :

1° La plante puise principalement le phosphore dont elle a besoin parmi les particules de sol qui se trouvent au voisinage immédiat des racines. La diffusion des ions PO_4 ne s'effectuant que sur de très faibles distances, il importe que les racines explorent aussi complètement que possible le milieu. Ces faits constituent probablement l'une des principales explications des effets de contact racines-sols.

2° Ces processus présentent diverses variantes selon les propriétés du sol. Le pouvoir adsorbant, fonction à la fois de la capacité totale d'adsorption et de la quantité d'ions adsorbés, joue un rôle essentiel :

— dans la désorption, au moyen des équilibres mis en jeu, dont la réalisation est d'autant plus lente que la phase liquide est plus diluée ;

— dans la diffusion, où il représente l'essentiel du potentiel électrique déterminant les mouvements d'ions. Les faits expérimentaux relatifs à la diffusion sont en bon accord avec le modèle physico-chimique que l'on peut en donner.

3° Les mouvements d'eau déterminés par les conditions habituelles d'évapotranspiration sont insuffisants pour homogénéiser diverses portions de sol différemment exploitées par les racines. La solution du sol fournit une indication du potentiel électrochimique des ions adsorbés, plutôt qu'une appréciation réelle du pouvoir alimentaire.

4° La fertilisation phosphatée doit être bien adaptée aux divers types de sols, et aux mouvements d'ions PO_4 dont ils peuvent être le siège. L'examen du pouvoir adsorbant est particulièrement utile pour guider cette fertilisation.

Reçu pour publication en juillet 1964.

SUMMARY

SOME ASPECTS OF THE DESORPTION AND MOVEMENT OF PHOSPHATE IONS IN SOIL, AND THEIR ROLE IN PLANT NUTRITION

The various factors affecting the desorption and diffusion of phosphate ions were studied on different soil types by means of an anion-exchange resin and radioactive phosphorus. The rate and extent of desorption were greatly affected by the adsorption power (adsorbed reserves and adsorption capacity), and showed a linear relationship with the electrochemical potential of PO_4 ions in the soil — solution system. The contact of exchange resin with soil greatly accelerated the desorption.

The PO_4 ions only diffuse to very short distances. According to a physico-chemical model, the main factors of diffusion comprise the moisture content, adsorbing power and concentration of the solution.

These facts explain that phosphorus nutrition of plants essentially occurs in soil in the immediate vicinity of the roots ; this results in marked heterogeneities according to the number of roots in soil, which are not sufficiently made up by water movement due to evapo-transpiration.

The agricultural consequences of these results are discussed, including the importance of the development of root systems, adaptation of fertilizer application to soil types and interpretation of the soil solution.

ZUSAMMENFASSUNG

EINIGE ANBLICKE DER DESORPTION UND DER PHOSPHORIONENBEWEGUNGEN IM BODEN SOWIE IHRE TEILNAHME AN DER PFLANZENERNÄHRUNG

Es wurden die verschiedenen Faktoren, die die Desorption der Phosphorionen und ihre Diffusion im Boden beeinflussen auf verschiedenen Böden, mittels Anionenaustauscherharz und radioaktivem Phosphor untersucht. Geschwindigkeit und Ausmass der Desorption sind stark durch das Adsorptionsvermögen beeinflusst (absorbierte Reserven und Adsorptionskapazität) ; sie sind eine steigende Funktion des elektro-chemischen Potentials der PO_4-Ionen im System Boden-Lösung. Die Berührungspunkte Harz-Boden beschleunigen die Desorption in sehr starkem Masse.

Die Diffusion der PO_4-Ionen geschieht nur auf sehr kurze Entfernung. Wassergehalt, Bodenlösung und Konzentration dieser Lösung sind laut physikalisch-chemischem Modell die Hauptfaktoren der Diffusionsbewegungen.

So erklärt sich, dass die Phosphorernährung der Pflanzen hauptsächlich auf Kosten des sich in unmittelbarer Nähe der Wurzeln befindlichen Bodens vor sich geht ; die Wurzeln bilden wichtige Heterogeneitäten je nach ihrer Anzahl im Boden, und die Bewegungen des Wassers durch Evapotranspiration reichen nicht aus, um sie auszugleichen.

Die Folgen dieser Ergebnisse für die Landwirtschaft werden einer Diskussion unterzogen : Bedeutung der Entwicklung des Wurzelsystems, Angleichung der Düngung an den Bodentypus, Auswertung der Bodenlösung.

РЕЗЮМЕ

Несколько видов десорбции, передвижений фосфорных ионов в почве и их участия в питании растений.

Р. БЛАНШЭ (Шатору).

На разных типах почв, автор изучал, при помощи анионитов и меченного фосфора, различные факторы влияющие на десорбцию фосфорных ионов и их распространение в почве. Быстрота и размеры десорбции находятся под влиянием силы адсорбции (адсорбированные запасы и емкость адсорбции) и в увеличивающейся зависимости от электрохимического потенциала ионов PO_4 в системе почва — раствор. Контакт анионит — почва, значительно ускоряет десорбцию.

Распространение ионов PO_4 наблюдается только на очень небольших разстояниях. Содержание воды в почвенном растворе, его адсорбционная мощность и его концентрация являются, согласно физико-химической модели, главными факторами движений распространения.

Это можно об' яснить тем фактом, что фосфорное питание растений протекает главным образом за счет частей почвы находящихся в непосредственной близости от корневой системы; в зависимости от их распространения в почве, корни создают крупные гетерогенности и передвижения влаги, вызванные эвапо-транспирацией, не могут их сгладить.

Автор разсматривает затем агрономические последствия достигнутых результатов : важность развития корешков, применение данной системы удобрений к данному типу почв, интерпретация пчвенных растворов.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AMER F., 1962. Determination of P^{32} exchangeable phosphorus in soils. *Radioisotopes in soil-plant nutrition studies, International Atomic Energy Agency, Vienne*, 43-58.

BARBIER G., LESAINT M., TYSZKIEWICZ E., 1954. Recherches au moyen d'isotopes sur les phénomènes d'autodiffusion dans le sol et sur l'alimentation des plantes. *Ann. agron.*, **5**, 923-959.

BLANCHET R., 1959. Énergie d'adsorption des ions minéraux par les colloides du sol et nutrition minérale des plantes. *Ann. agron.*, **10**, 5-52, 125-153 et 267-307.

BLANCHET R., CHAUMONT C., PÉRIGAUD S., 1961. Influence de l'ampleur et de la disponibilité des réserves minérales des sols sur la vitesse d'utilisation de ces réserves par les plantes. *C. R. Acad. Sci.*, **252**, **2**, 597-599.

BLANCHET R., CHAUMONT C., STUDER R., 1962. Alimentation phosphorique des plantes et phénomènes de contact racines-particules de sol. *Ann. agron.*, **13**, 21-29.

BLANCHET R., 1964. Vitesse d'adsorption et de désorption des ions minéraux dans le sol. *Bull Doc. Ass. Intern. Fabr. Superphos.*, **37**, 13-26.

CHANG S. C., JACKSON M. L., 1957. Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.*, **84**, 133-144.

FRIED M., HAGEN C. E., SAIZ DEL RIO J. F., LEGGETT J. E., 1957. Kinetics of phosphate uptake in the soil-plant system. *Soil Sci.*, **84**, 427-438.

FRIED M., SHAPIRO R. E., 1961. Soil-plant relationships in ion uptake. *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, **12**, 91-112.

JUSTE C., DELMAS J., 1960. Étude cinétique du comportement de l'anion phosphorique en présence d'un échantillon de sol particulièrement riche en hydroxide de fer. *C. R. Acad. Sci.*, **251**, 2226-2228.

LAMM C. G., HANSEN E. H., JORGENSEN J. A., 1963. Isotopic exchange in soil fertility studies. *Soil Sci.*, **95**, 16-23.

LARSEN S., SUTTON C. D., 1963. The influence of soil volume on the absorption of soil phosphorus by plants and on the determination of labile soil phosphorus. *Plant and Soil*, **18**, 77-84.

LEWIS D. G., QUIRK J. P., 1962. Diffusion of phosphate in soil. *Trans. Joint Meet. Comm. 4-5 Internat. Soc. Soil. Sci., New Zealand*, 132-138.

MAERTENS C., STUDER R., 1963. Influence des propriétés physiques des sols sur le développement des systèmes radiculaires de différentes cultures ; répercussions sur le rendement. *C. R. Acad. Sci.*, **256**, 2016-2018.

MAERTENS C., 1964. Influence des propriétés physiques des sols sur le développement radiculaire et conséquences sur l'alimentation hydrique et azotée des cultures. *Science du sol*, **2**, en cours d'impression.

OLSEN S. R., KEMPER W. D., JACKSON R. D., 1962. Phosphate diffusion to plant roots. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **26**, 222-227.

OLSEN S. R., WATANABE F. S., 1963. Diffusion of phosphorus as related to soil texture and plant uptake. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **27**, 648-653.

SHAPIRO R. E., FRIED M., 1959. Relative release and retentiveness of soil phosphates. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **23**, 195-198.

SHAPIRO R. E., ARMIGER W. H., FRIED M., 1960. The effect of soil water movement vs. phosphate diffusion on growth and phosphorus content of corn and soybeans. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **24**, 161-164.

STUDER R., BLANCHET R., 1962. Les terroirs du Berry, principaux types de sols et problèmes agronomiques. *Bull. Ass. franç. Ét. Sol*, **2**, 65-104.

ULRICH B., LIN H., KARAPARKAR H., 1962. Kinetics of isotopic exchange between soil phosphates, soil solution and plant. *Radioisotopes in soil-plant nutrition studies, International Atomic Energy Agency, Vienne*, 59-74.

WIERSUM L. K. Uptake of nitrogen and phosphorus in relation to soil structure and nutrient mobility. *Plant and Soil*, **16**, 62-70.

Ann. agron., 1964, **15** (5), 539-554.

LA RÉSISTANCE MÉCANIQUE DES SOLS A LA PÉNÉTRATION : SES FACTEURS ET SON INFLUENCE SUR L'ENRACINEMENT

C. MAERTENS [1]

Station agronomique, Châteauroux (Indre)

SOMMAIRE

La résistance mécanique des sols à la pénétration apparaît liée à deux variables bien distinctes : la cohésion des particules élémentaires du sol entre elles et le volume des espaces libres. La grande influence de la granulométrie, de la porosité et du taux d'humidité peut s'expliquer par l'intervention de ces deux variables. Les interactions entre ces propriétés physiques sont différentes selon la prédominance de l'un ou l'autre de ces modes d'action. La résistance à la pénétration influence fortement le développement des racines et agit ainsi sur la croissance des végétaux. Ces divers faits sont discutés en tentant de dégager leur influence sur la croissance des végétaux.

INTRODUCTION

La participation du sol à l'alimentation hydrique des végétaux est, en climat tempéré, un facteur important du rendement des cultures. En dehors des caractéristiques hydriques des sols, cette participation est liée au développement des systèmes radiculaires des plantes, principalement en profondeur (MAERTENS, STUDER, 1963). La colonisation du sol et du sous-sol par les racines dépend largement des propriétés physiques : parmi ces dernières, la résistance mécanique à la pénétration a une action importante, comme l'ont démontré plusieurs auteurs (GILL et MULLER, 1956 ; TAYLOR et GARDNER, 1963 ; BARLEY, 1963).

De nombreuses observations de profils culturaux nous ayant confirmé l'influence de cette propriété physique, nous avons entrepris son étude sous différents aspects :

— d'une part, l'influence exercée par d'autres caractéristiques du sol, tels que granulométrie, porosité et taux d'humidité, sur la résistance mécanique à la pénétration ;

[1] Adresse actuelle : Station d'Agronomie, Toulouse.

— d'autre part, la relation pouvant exister entre cette dernière et la croissance des racines, ainsi que son importance relative par rapport à d'autres propriétés physiques du sol ;

— enfin, nous relatons quelques observations, effectuées au champ, ayant trait à l'importance de la résistance sur le développement des racines, et à ses conséquences sur la croissance des végétaux.

MATÉRIEL ET TECHNIQUES

1. — *Mesure de la résistance mécanique à la pénétration*

a) *Préparation des échantillons.*

Nous avons utilisé, soit des terres naturelles tamisées à 2 mm, soit des terres synthétiques reconstituées à partir d'éléments de plusieurs dimensions.

Pour éviter des hétérogénéités de dessiccation dans la masse, nous avons opéré sur des échantillons de dimensions relativement réduites, (diamètre 2,5 cm, hauteur 2 cm) permettant cependant d'effectuer deux ou trois mesures sur chaque face. L'introduction du sol dans le porte-échantillon a été faite de manière standardisée à l'aide de deux hausses et de pistons mobiles opposés (schéma nº 1). La terre introduite dans le cylindre porte-échantillon surmonté de ces hausses est comprimée par les pistons enfoncés à l'aide d'une presse. Les hausses et les pistons enlevés, il reste le porte-échantillon contenant le sol à une porosité déterminée par le poids de terre introduite.

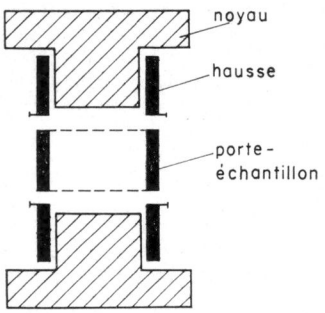


SCHÉMA Nº 1. — *Appareillage pour la préparation des échantillons*

b) *Méthode de mesure.*

Les mesures de résistance mécanique à la pénétration ont été obtenues en mesurant la force nécessaire pour faire pénétrer dans le sol une aiguille de 2,5 mm de diamètre à la vitesse de 1 mm par seconde. Nous avons choisi cette dimension, parce qu'elle est quelque peu supérieure au diamètre des sables les plus grossiers.

Pour éviter les effets dus à la croûte pouvant résulter d'une dessiccation trop rapide en surface, les mesures ont été commencées lorsque l'aiguille était déjà enfoncée d'un demi-centimètre dans l'échantillon.

Nous avons effectué nos mesures à l'aide d'un pénétromètre constitué d'un plateau mobile porte-échantillon, actionné par un moteur et allant à la rencontre d'une aiguille fixée sur un appareil de mesure (schéma nº 2).

2. — *Méthode de culture en pots*

Nous avons utilisé la méthode décrite par STANFORD et DE MENT (1959) qui consiste à réaliser une culture sur un substrat inerte dans un récipient sans fond. Lorsque le chevelu est suffisamment développé à la base du récipient, on peut transplanter le tout sur un autre pot contenant le sol que l'on désire étudier.

Nous avons cependant apporté quelques modifications à cette technique afin de l'adapter aux études d'élongation des racines. Les principales caractéristiques utilisées sont reprises ci-dessous :

Matériel végétal. — Orge *Rika* à raison d'une graine par cm^2.

Conditions alimentaires de la préculture. — Alimentation équilibrée en tous les éléments majeurs et en oligo-éléments.

Récipients contenant le milieu à étudier. — En matière plastique rigide, pour permettre la réalisation des différentes porosités.

Un ou deux arrosages journaliers. — A l'aide de quatre tubes plastiques maintenant l'humidité du milieu à son taux de départ.

Durée de contact plante-sol. — Cinq à six jours, afin que les différentes caractéristiques du sol, tout en influençant l'élongation des racines, n'aient pas le temps d'avoir des répercussions sensibles sur le développement des parties aériennes.

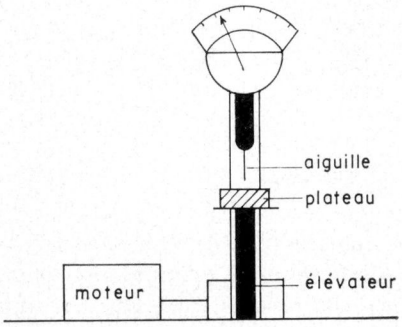


SCHÉMA N° 2. — *Type de pénétromètre utilisé.*

Technique de récolte et de mesures. — *Les parties aériennes* sont sectionnées sous le collet pour être ensuite séchées à l'étuve à 70° et pesées. Les poids de matière sèche aérienne sont utilisés principalement à tester l'homogénéité de l'essai.

Les racines du sol, après séparation de celles du sable, sont extraites en posant le sol sur un tamis plongeant dans l'eau. On en prélève alors cinquante au hasard dont on mesure la longueur.

Le nombre de cinquante racines comme échantillonnage pour les mesures de longueur est suffisant pour obtenir une loi de distribution autour de la moyenne fort proche de la loi normale.

RÉSULTATS

1. — *Facteurs influençant la résistance mécanique à la pénétration*

Ces différents facteurs ont été étudiés sur échantillons remaniés et à structure continue, afin de dégager plus certainement l'influence proprement dite du facteur envisagé.

a) *Influence de la granulométrie.*

Sols synthétiques. — Les différentes particules du sol étant dans ce cas liées entre elles uniquement par les colloïdes minéraux, lorsque tous les autres facteurs sont égaux, la résistance mécanique à la pénétration augmente avec la teneur en argile.

Nous avons opéré sur des sols synthétiques de différentes granulométries, amenés tous à la porosité 45 p. 100. Les mesures ont été obtenues sur les échantillons séchés à l'air, c'est-à-dire à leur résistance maximum ; les résultats sont indiqués par le tableau 1.

TABLEAU I

Granulométrie et résistance mécanique à la pénétration pour différents sols synthétiques

Sol	En pour cent de terre fine sèche					Résistance maximum (g)
	Particules < 2 μ	2 à 50 μ	50 à 200 μ	200 à 500 μ	500 à 2 000 μ	
1	0	0	0	100,0	0	400
2	0	50,0	16,6	16,6	16,6	1 750
3	8 kaolinite	46,0	15,3	15,3	15,3	2 500
4	8 montmorillonite	46,0	15,3	15,3	15,3	3 500
5	15 montmorillonite	42,5	14,2	14,2	14,2	8 500
6	40 kaolinite	30,0	10,0	10,0	10,0	13 000
7	40 montmorillonite	30,0	10,0	10,0	10,0	12 000

La granulométrie a une très grande influence sur la résistance mécanique à la pénétration (tabl. 1). Cette dernière est minimum pour les sables à l'état particulaire dont les grains ne sont retenus entre eux par aucun ciment ; elle est déjà augmentée par la présence de limon, pour devenir maximum pour les sols les plus riches en argile. Par contre, la nature de l'argile ne semble pas avoir une grande influence.

TABLEAU 2

Granulométrie et résistance mécanique à la pénétration maximum pour trois types de sols naturels

Sol	En pour cent de terre fine sèche				Matière organique (%)	Résistance maximum (g)
	Particules < 2 μ	2 à 50 μ	50 à 200 μ	200 à 2 000 μ		
1 *bis*	5,75	16,50	21,30	52,80	2,60	1 500
2 *bis*	14,75	35,23	28,50	22,50	1,38	4 250
3 *bis*	28,75	26,50	15,50	27,50	0,34	7 000

Sols naturels. — Nous avons tenu à vérifier ces résultats sur des sols naturels dans lesquels nous avons pu faire des constatations du même genre (tabl. 2).

b) *Influence de la porosité.*

Dans un essai réalisé à partir des mêmes terres synthétiques que celles étudiées pour la granulométrie (tabl. 1), on constate que la résistance mécanique à la pénétration est liée à la porosité selon une loi exponentielle susceptible d'un certain ajustement logarithmique, de la forme $\log Y = ax + b$ (graph. 1). Les coefficients angulaires de ces droites sont d'autant plus élevés en valeur absolue que la teneur

en argile est plus faible. Il n'y a plus aucune influence de la porosité pour les mélanges renfermant 40 p. 100 d'argile, lorsqu'ils sont séchés à l'air.

L'influence de la porosité est d'autant plus marquée que la terre est sèche,

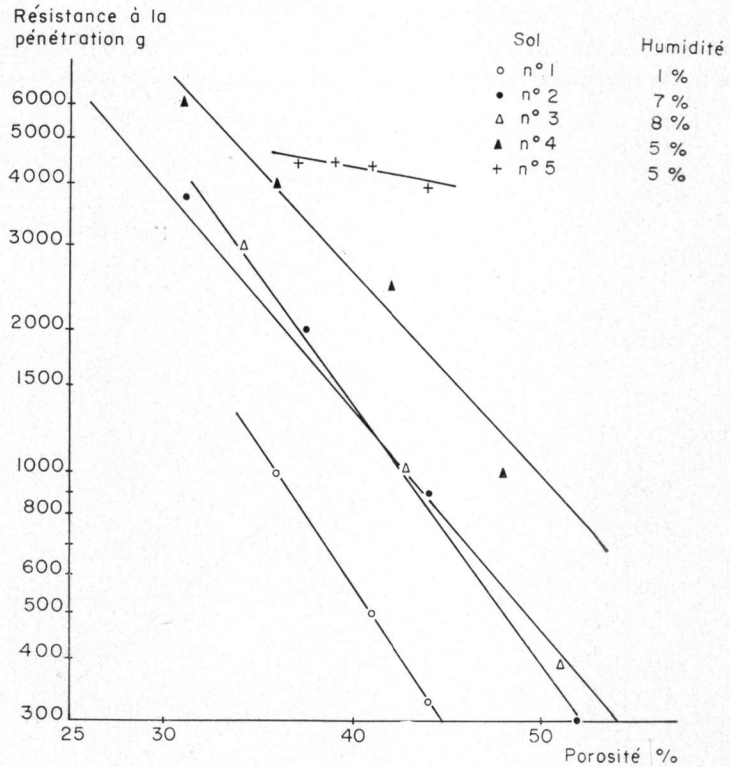


FIG. 1. — *Influence de la porosité sur la résistance mécanique à la pénétration de plusieurs sols synthétiques*

Sol n° 1 : $\log y = 5{,}545 - 0{,}071\,0\,x$, $(r = 0{,}96)$
Sol n° 2 : $\log y = 5{,}350 - 0{,}055\,0\,x$, $(r = 0{,}99)$
Sol n° 3 : $\log y = 4{,}740 - 0{,}041\,0\,x$, $(r = 0{,}97)$
Sol n° 4 : $\log y = 5{,}010 - 0{,}040\,0\,x$, $(r = 0{,}96)$
Sol n° 5 : $\log y = 3{,}990 - 0{,}008\,7\,x$, $(r = 0{,}89)$

comme on peut le constater sur le graphique 2, où sont reportés les effets de la porosité pour une terre naturelle sablo-limoneuse à deux humidités différentes.

c) *Influence de l'humidité.*

Le taux d'humidité du sol intervient sur la résistance mécanique à la pénétration en modifiant la cohésion. L'influence du taux d'humidité se traduit également par une fonction exponentielle de la forme $\log Y = ax + b$, du même genre que pour la porosité. Cet ajustement logarithmique n'est cependant valable que pour une certaine gamme d'humidité allant de la capacité au champ jusqu'à une résistance maximum à partir de laquelle une dessiccation plus poussée n'a plus d'effet. Le point de résistance minimum, obtenu après réhumectation des échantillons

jusqu'à saturation, se situe sur une horizontale qui croise la droite de régression à un point correspondant à la capacité au champ (graph. 3).

L'évolution de la résistance à la pénétration est très variable selon la granulométrie ; pour un écart de 10 p. 100 d'humidité, elle varie de 800 g pour le sable (sol n° 1) et de 3 300 g pour l'argile à 40 p. 100 (sol n° 6).

Cette évolution est également influencée par le degré d'humidité à partir duquel commence la dessiccation. Les pentes des droites de régression sont d'autant moins

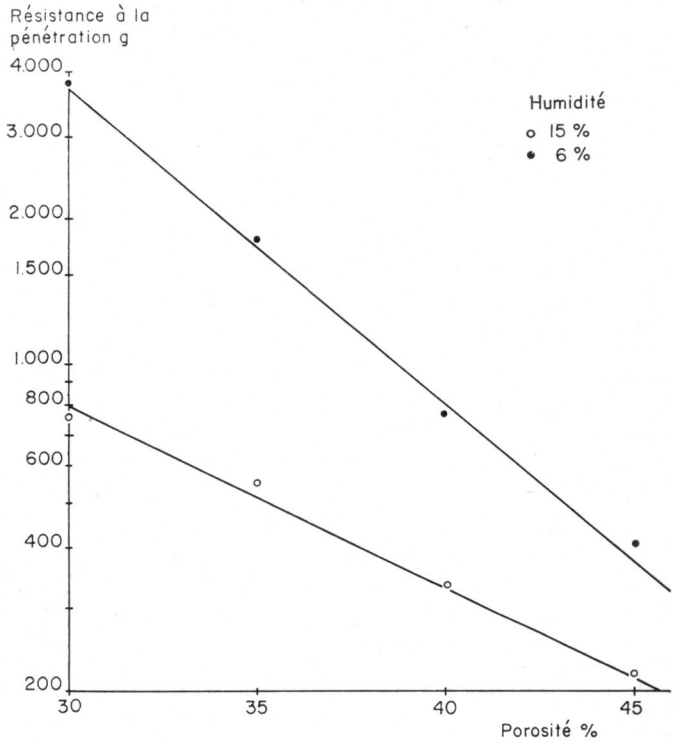


FIG. 2. — *Influence de la porosité sur la résistance mécanique à la pénétration d'un sol sablo-limoneux a deux humidités différentes*

15 % : $\log y = 4{,}045 - 0{,}037\,4\,x$, $(r = 0{,}99)$
6 % : $\log y = 5{,}420 - 0{,}061\,4\,x$, $(r = 0{,}99)$

grandes (graph. 4) que les échantillons ont été préparés à partir de terre plus sèche. On peut également constater que l'humidité à partir de laquelle le maximum, semblable pour tous les échantillons, est atteint est influencée par le taux d'humidité au moment de la préparation.

d) *Influence de la structure et de sa stabilité.*

Pour tester l'influence de la structure sur la résistance mécanique à la pénétration, la méthode que nous avons utilisée s'avère insuffisante. En effet, les agrégats structuraux d'un sol en place peuvent avoir des dimensions supérieures au diamètre

de l'aiguille du pénétromètre. Cependant, il nous semble probable qu'une structure fine, par la présence de petits agrégats, diminue la résistance à la pénétration et rapproche le comportement du sol de celui des sables.

Par contre, nous avons pu mettre en évidence les effets dus à la stabilité de la structure, en utilisant des échantillons préparés selon la méthode HÉNIN pour l'étude de la stabilité de la structure (HÉNIN, 1960). Deux sols d'un même profil,

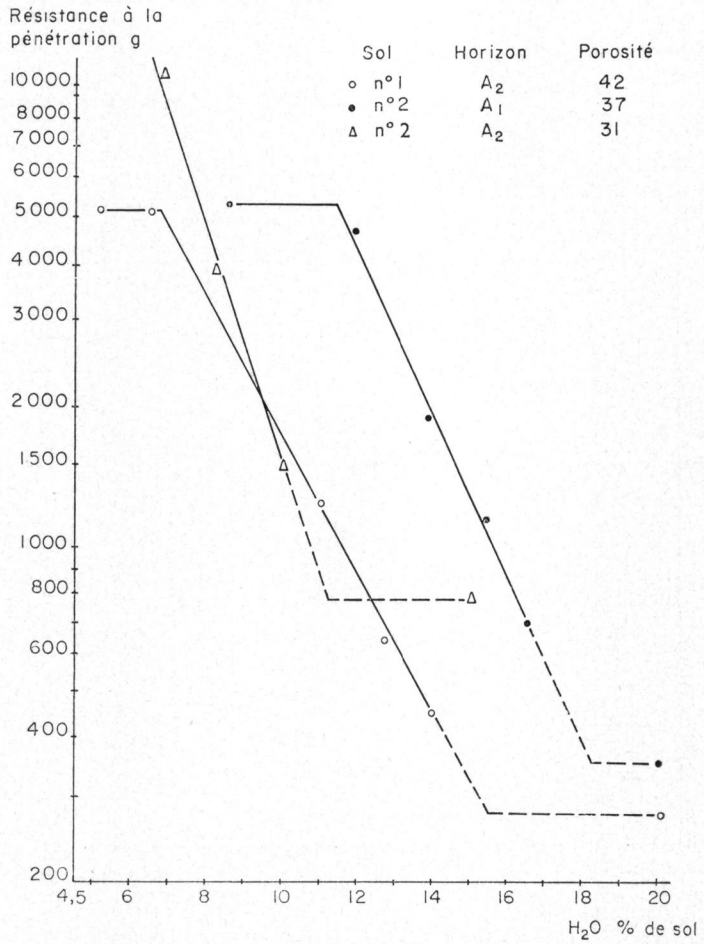


FIG. 3. — *Influence de l'humidité sur la résistance mécanique à la pénétration*

de granulométrie très semblable mais de stabilité très différente ont des résistances à la pénétration éloignées. Les résultats repris au graphique 5 ayant été obtenus sur des terres ayant des humidités caractéristiques différentes, nous avons, pour les rendre comparables, exprimé l'évolution de leur résistance à la pénétration en fonction de la dessiccation à partir de la capacité au champ.

La stabilité de la structure intervient par ailleurs dans les conditions naturelles en influençant fortement la porosité.

2. — *Influence de la résistance mécanique à la pénétration sur la croissance des racines*

a) *Études par la méthode* STANFORD.

L'influence de la résistance à la pénétration sur l'élongation des racines d'orge a été étudiée par la méthode STANFORD (1959).

Dans un premier essai. Nous avons réalisé des résistances à la pénétration

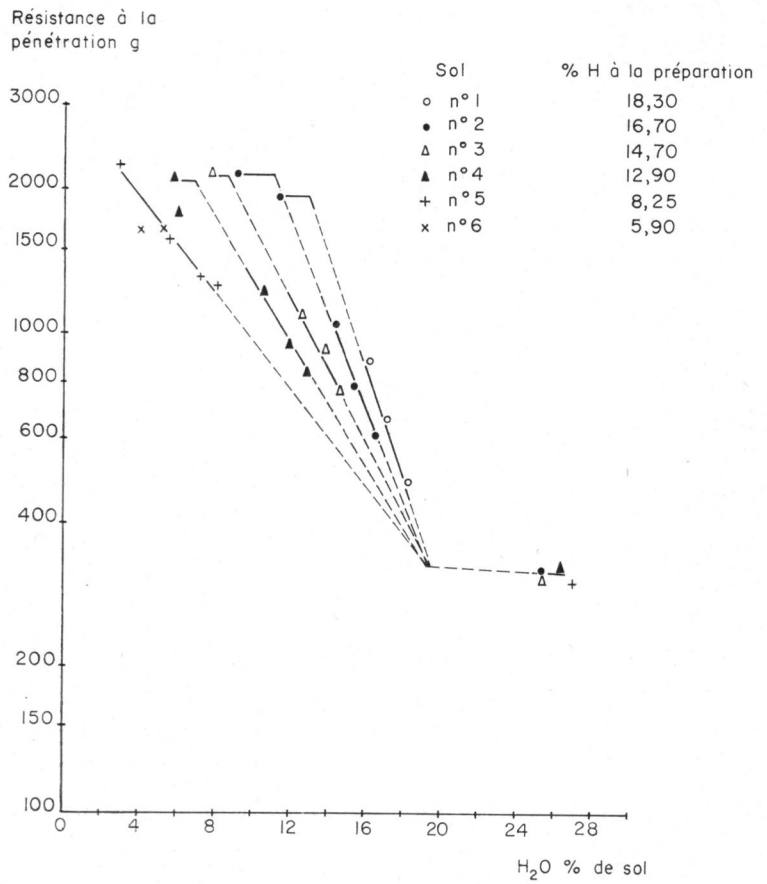


FIG. 4. — *Influence de l'humidité de l'échantillon lors de la préparation sur l'évolution de la résistance à la pénétration (sablo-limoneux)*

n° 1 : $\log y = 4{,}821\,1 - 0{,}116\,0\,x$
n° 2 : $\log y = 4{,}360\,7 - 0{,}094\,3\,x$
n° 3 : $\log y = 3{,}967\,5 - 0{,}074\,0\,x$
n° 3 : $\log y = 3{,}794\,3 - 0{,}065\,0\,x$
n° 5 : $\log y = 3{,}482\,3 - 0{,}049\,6\,x$

variant entre 75 et 4 000 g (graph. 6) en créant des milieux différents à partir d'un sol de surface sablo-limoneux. Deux porosités 50 et 35 p. 100 ont été réalisées en introduisant des poids de terre différents dans des vases de volume identique. Le taux d'humidité était pour chaque porosité de cinq niveaux : 6, 9, 12, 15 et 18 p. 100,

représentant des humidités allant du pF 3,7, à la capacité au champ. L'essai comprenait quatre répétitions : les poids des parties aériennes étaient comparables pour les deux porosités et les différents taux d'humidité, les écarts observés dans l'élongation des racines sont donc attribuables aux différences du milieu, indépendamment des conditions végétatives.

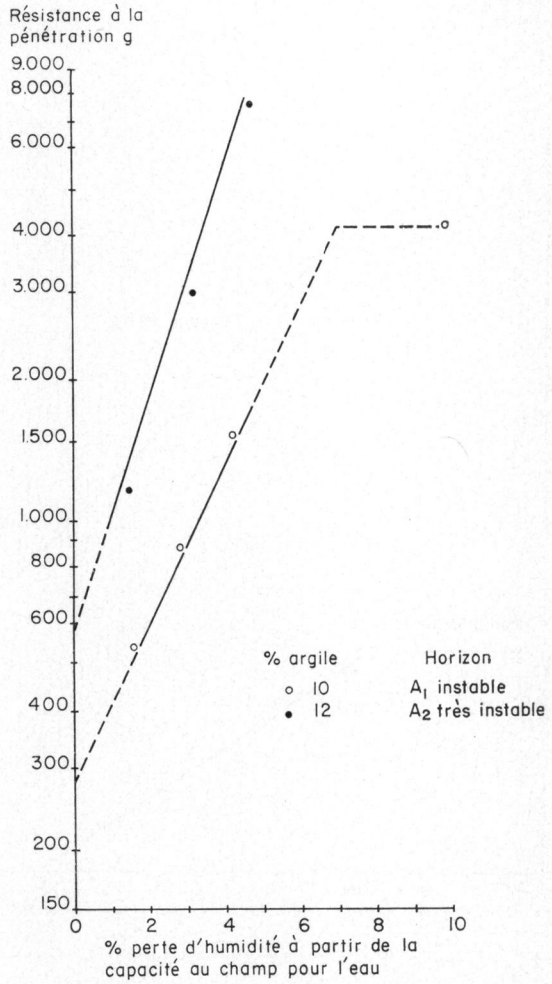


FIG. 5. — *Résistance à la pénétration en fonction des pertes d'humidité à partir de la capacité au champ*

Les écarts d'élongation dus à la porosité sont très importants, 10,88 cm pour la porosité 50 p. 100 et 6,48 cm pour la porosité 35 p. 100, avec signification statistique élevée (P = 0,01). La longueur moyenne des racines augmente également avec le taux d'humidité. Cette influence est cependant variable selon la porosité (graph. 7). Chacun de ces facteurs a une action sur la croissance des racines, mais il existe entre eux une interaction statistiquement très significative (P = 0,01). La porosité libre

à l'air, ne peut-elle pas non plus expliquer les variations d'élongation des racines, en effet, pour deux de ces porosités très proches, 25,6 p. 100 (porosité 50 p. 100, humidité 18 p. 100) et 24, 8 p. 100 (porosité 35 p. 100, humidité 6 p. 100), on a obtenu des longueurs moyennes respectivement de 12,77 cm et de 5,25 cm.

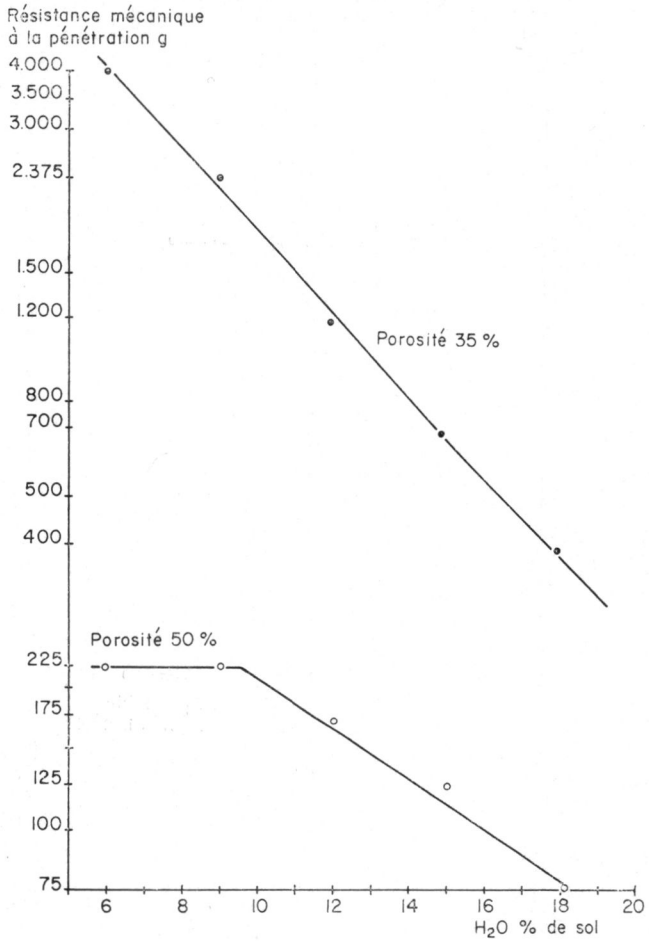


FIG. 6. — *Évolution de la résistance à la pénétration avec l'humidité pour les porosités* 50 *p.* 100 *et* 35 *p.* 100.

Par contre, l'influence de la porosité et de l'humidité peut s'expliquer en grande partie par leur action sur la résistance mécanique à la pénétration. BARLEY (1963) a démontré, par des essais en laboratoire, la relation liant la pression exercée sur les racines et leur croissance.

De notre côté, nous avons pu constater avec TAYLOR et GARDNER (1963), une relation relativement étroite entre cette résistance et la croissance des racines.

La régression liant la longueur moyenne des racines (y) au log de la résistance

mécanique à la pénétration (x) (graph. 8), calculée par la méthode des polynômes orthogonaux est la suivante :

$$Y = 8{,}32 - 0{,}562\,5\ x\ (z_1) + 0{,}163\,1\ x\ (z_2)$$

avec une probabilité de 0,01 pour les régressions linéaire z_1 et quadratique z_2.

Il ne s'agit donc pas d'une droite comme la régression obtenue par ces derniers auteurs. Cependant, dans notre essai, d'autres facteurs limitant la croissance des

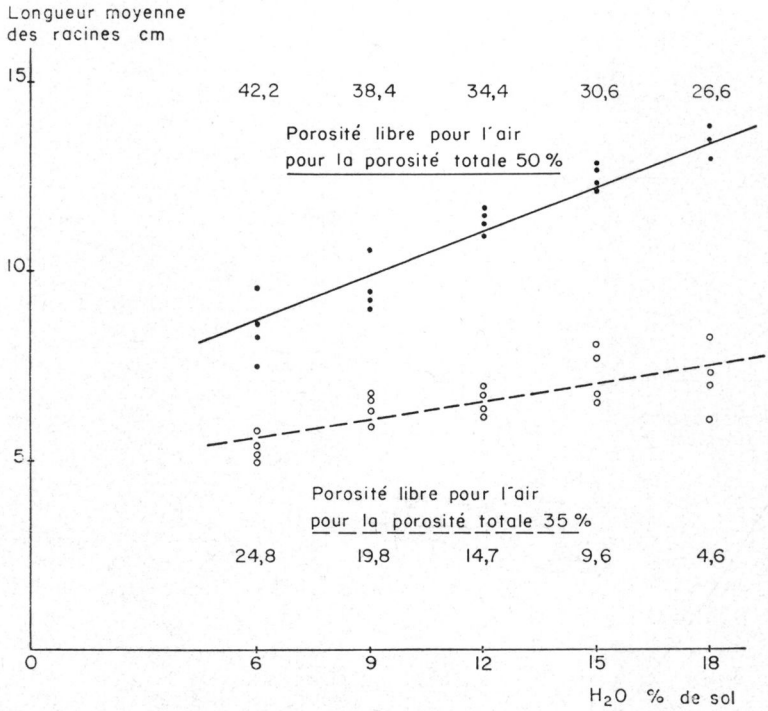


FIG. 7. — *Longueur moyenne des racines à différentes humidités pour les porosités totales* 50 *p.* 100 et 35 *p.* 100

Porosité 35 p. 100	Porosité 50 p. 100
$Y = \bar{x} + 0{,}146\,8\ (x - \bar{y})$	$Y = \bar{x} + 0{,}384\,0\ (x - \bar{y})$
$Y = 0{,}472 + 0{,}146\ x$	$Y = 0{,}640 + 0{,}373\ x$

racines ont pu intervenir : le déficit en eau pour les deux plus faibles humidités de la porosité 50 p. 100, la faible aération pour les humidités les plus élevées de la porosité 35 p. 100. GILL et MULLER (1956) ont, en effet, démontré que si la résistance mécanique était le facteur le plus important, de très faibles teneurs en oxygène avaient également une très forte influence sur l'enracinement.

Dans un deuxième essai. Nous avons vérifié l'influence de la résistance mécanique à la pénétration sur l'élongation des racines. Dans ce but, nous avons créé une même résistance mécanique à la pénétration à partir de trois porosités différentes en faisant varier le taux d'humidité.

L'essai en trois répétitions portait sur deux résistances à la pénétration pour lesquelles nous avons obtenu les résultats repris au tableau 3.

TABLEAU 3

Longueur moyenne des racines obtenue pour deux résistances mécaniques à la pénétration

Résistance (g)	Porosité (%)	Humidité (%)	Longueur moyenne des racines (cm)
700	45	9	6,53
± 100	42,5	12	6,32
	40	15	5,63
		Moyenne	6,16
2 700	37,5	9	3,00
± 150	35	11	3,17
	32,5	13	3,32
		Moyenne	3,16

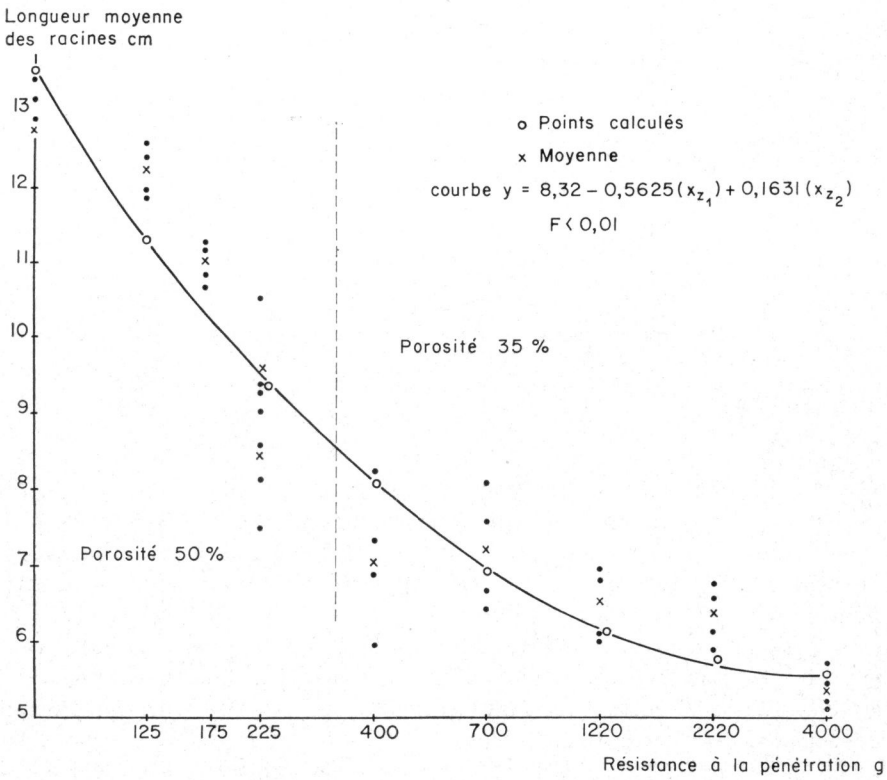


FIG. 8. — *Croissance des racines en fonction de la résistance mécanique des sols*

En fin d'essai, la résistance mécanique avait augmenté d'autant plus que le taux d'humidité était élevé. Ce phénomène peut s'expliquer par la transpiration plus abondante dans les pots plus humides et par les hétérogénéités de réhumectation.

Malgré cet effet, les écarts entre les différents traitements pour une même résistance de départ ne sont pas statistiquement significatifs, alors que les différences entre les deux résistances à la pénétration le sont avec une probabilité < à 0,01. On peut donc admettre que celle-ci a eu un rôle nettement plus important que la porosité ou l'humidité. L'action de ces dernières est d'ailleurs inversée pour les deux traitements de résistance.

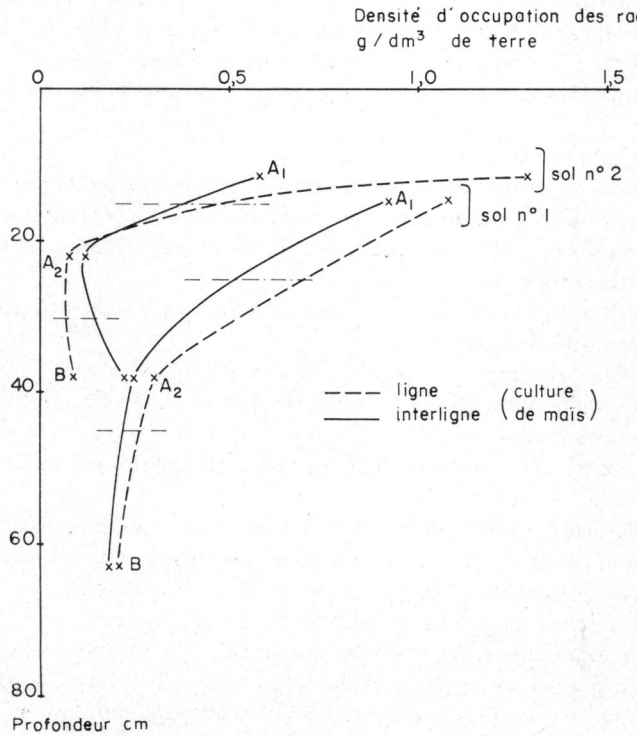


FIG. 9. — *Densité d'occupation des racines, en fonction de la profondeur*
Résistance à la pénétration

Sol n° 1 : A_1 2 500 g, A_2 4 000 g — Sol n° 2 : A_1 4 000 g, A_2 8 000 g

b) *Observations au champ.*

Nous avons également réalisé des observations sur maïs implanté dans un sol très dégradé avec horizon A_2 compact et ayant une très forte résistance à la pénétration (8 000 g). La densité d'occupation en racines (MAERTENS, 1964) est moins importante dans cet horizon A_2 que dans l'horizon B sous-jacent (graph. 9, sol n° 2), peu desséché dont la résistance n'avait donc pas atteint son maximum, et où les racines ont pu se développer dans les fentes. Par contre, dans un sol de meilleure qualité et ne présentant pas d'obstacles aussi importants, les densités d'occupation décroissent régulièrement avec la profondeur (graph. 9, sol n° 1).

DISCUSSION

1. — *Influence de diverses propriétés physiques des sols sur la résistance mécanique à la pénétration*

L'influence des autres propriétés physiques des sols sur la résistance mécanique à la pénétration est très importante et nettement plus que proportionnelle à chaque facteur, comme l'indique la tendance exponentielle des fonctions les reliant. Le mode d'action de ces propriétés n'est pas encore bien défini, il semble cependant qu'on puisse l'expliquer par l'intervention de deux phénomènes bien distincts :

— l'importance des espaces libres permettant aux particules du sol de se déplacer ;

— la cohésion liant ces particules entre elles.

Les interactions observées entre les différentes propriétés physiques sont variables, selon que l'action de l'un de ces deux phénomènes est prépondérante.

L'intervention de ces deux facteurs est confirmée par l'étude des interactions entre les différentes propriétés physiques.

Dans les sables où les forces de cohésion sont minimes, l'influence de la porosité est plus importante que celle de l'humidité.

Par contre, pour les argiles, où les phénomènes de cohésion sont prépondérants, les effets de la porosité sont négligeables alors que ceux de l'humidité sont plus importants que pour les sables.

Pour les mêmes raisons, l'action de la porosité est influencée par le taux d'humidité.

D'autre part, le rôle joué par l'humidité atténue au champ les écarts entre les résistances maxima, observés en laboratoire pour les sols de différentes granulométries. En effet, les argiles conservent des quantités d'eau nettement plus importantes que les sables et atteignent rarement leur résistance maximum.

L'influence de la teneur en eau des sols rend la résistance à la pénétration dépendante de la pluviosité, et de ce fait, variable au cours du temps. Cette influence climatique explique les différences de développement radiculaire en profondeur observées entre les années sèches et humides.

2. — *Influence de la résistance mécanique sur le développement radiculaire et conséquences sur la croissance des végétaux*

Dans des essais de courte durée, sur milieu à structure continue, la résistance mécanique à la pénétration a une action nettement prépondérante sur l'élongation des racines.

L'action des autres propriétés physiques des sols en place, sur le développement radiculaire, n'est pas due uniquement à leur effet sur la résistance mécanique à la pénétration. Une structure bien construite favorise le développement radiculaire en laissant des voies libres pour le cheminement des racines entre les agrégats ou les mottes. La porosité et la stabilité de la structure influent sur le degré d'oxydation du sol, et par là, sur l'activité biologique du milieu. L'humidité agit sur la vigueur

des végétaux et par conséquent sur la croissance des racines. Par ailleurs, la richesse chimique du sol et les effets de toxicité de certains éléments ont des conséquences importantes sur la morphologie et le développement des racines.

L'action de la résistance mécanique à la pénétration dans le sol en place est malgré tout très importante, comme le confirment les nombreuses observations sur les accidents d'enracinement provoqués par les semelles d'instruments aratoires (HÉNIN 1960), ainsi que par la mauvaise colonisation de l'intérieur des mottes compactes.

L'importance d'une forte résistance mécanique peut être très variable selon le niveau auquel elle est située. La présence d'un horizon compact peut suffire à freiner le développement des racines en profondeur et réduire la quantité de sol exploitable. C'est ainsi que la présence de semelles de semoir, près de la surface, peut arrêter la croissance des plantes. Nous avons pu constater l'importance de ce phénomène en comparant la hauteur totale de plusieurs plants de maïs à la porosité des mottes situées sous le pied. Pour une densité apparente moyenne des mottes de 1,75, la hauteur totale des plants était de 159 cm, contre 89 cm pour une densité apparente de 1,85. Cet effet paraît dû beaucoup plus à une très forte résistance mécanique qu'a un déficit d'aération, les racines ayant manifestement beaucoup de difficultés à traverser la couche compacte.

CONCLUSIONS

L'étude de la résistance mécanique des sols à la pénétration a permis de dégager les différents facteurs susceptibles de l'influencer. La discussion des interactions intervenant entre eux a permis de mieux comprendre leur mode d'action.

Le rôle très important joué par la résistance mécanique à la pénétration sur la croissance des racines a pu être mis en évidence par des essais en vases de végétation. Cependant, le développement des systèmes radiculaires des végétaux n'est pas lié à ce seul facteur dans le milieu naturel ; les autres propriétés physiques des sols ont également une grande influence.

Une bonne compréhension des conséquences de l'état du sol sur l'enracinement nécessite en plus d'études en laboratoire, de très nombreuses observations sur le terrain.

Reçu pour publication en juillet 1964.

SUMMARY

MECHANICAL RESISTANCE OF SOILS TO PENETRATION :
ITS FACTORS AND EFFECTS ON ROOTING

The study of the mechanical resistance of soils to penetration showed the marked effect of the mechanical composition, porosity and moisture content.

These factors affect resistance by two different mechanisms : the mechanical composition and moisture content modify the cohesion of soil particles, while porosity governs the importance of free space.

The different factors interact according to which mechanism prevails.

The elongation of roots is in closer relationship with the mechanical resistance to penetration than with any other physical property of the soil. The physical properties of soil affect root growth, within certain limits, by their action on the resistance to penetration.

ZUSAMMENFASSUNG

FAKTOREN DES MECHANISCHEN BODENWIDERSTANDS GEGEN EINDRINGUNG UND EINFLUSS AUF DIE BEWURZELUNG

Die Untersuchung des mechanischen Bodenwiderstandes gegen Eindringung zeigte welch grossen Einfluss Korngrösse, Porosität und Feuchtigkeit haben. Struktur und Stabilität spielen ebenfalls eine Rolle.

Diese Faktoren wirken durch zwei verschiedene Mechanismen auf den Widerstand :

Korngrösse und Feuchtigkeit verändern die Kohäsion der Bodenteilchen.

Die Porosität reguliert die Weite der freien Zwischenräume.

So bestehen also Wechselwirkungen zwischen diesen verschiedenen Erscheinungen je nachdem die eine oder die andere dieser Wirkungen vorherrscht.

Das Längenwaschstum der Wurzeln steht in einem engeren Verhältnis mit dem mechanischen Widerstand als mit den anderen physikalischen Bodeneigenschaften ; der Einfluss dieser letzteren auf die Entwicklung der Wurzeln ist in gewissen Grenzen ihrer Einwirkung auf den Widerstand gegenüber Eindringung zuzuschreiben.

РЕЗЮМЕ

Механическая сопротивляемость почв проникновению : факторы от которых она зависит и ее влияние на укоренение.

К. МАЭРТЕНС (Шатору).

Изучение механического сопротивления которое почва оказывает проникновению, указало на сильное влияние гранулометрии, порозности и влажности. Структура и ее прочность играют тоже крупную роль. Факторы эти влияют на сопротивляемость почвы, при помощи двух разных механизмов :

— Гранулометрия и влажность — изменяя сплоченность почвенных частичек.

— Порозность — регулируя влияние свободных пространств.

Существует, значит, взаимодействие между этими различными явлениями, в зависимости от преобладания того или другого из этих способов действия.

Удлинение корней имеет более тесную связь с механической сопротивляемостью проникновению, чем с иными физическими свойствами почв. И действительно, влияние этих последних на развитие корешков вызвано, в ограниченном порядке, их действием на сопротивляемость проникновению.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BARLEY K. P., 1963. Influence of soil strength on growth of roots. *Soil Sci.*, **96**, 175-180.

DE MENT J. D., STANFORD G., 1959. A method [for mesuring shortern nutrient absorption by plants. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **23**, 47-50.

GILL W. R., MULLER D., 1956. A method for study of the influence of mechanical impedance and aeration on the growth of seedling roots. *Soil Ssi. Amer. Proc.*, **20**, 154.

HÉNIN S., FEODOROFF A., GRAS R., MONNIER G., 1960. Le Profil cultural. *Sté d'Édit. des Ing. Agric.*, Paris.

MAERTENS C., 1964. Influence des propriétés physiques des sols sur le développement radiculaire et conséquences sur l'alimentation hydrique et azotée des cultures. *Sci. Sol*, **2**, (en cours d'impression).

MAERTENS C., STUDER R., 1963. Influence des propriétés physiques des sols sur le développement des systèmes radiculaires de différentes cultures ; répercussions sur le rendement. *C. R. Acad. Sci.*, **256**, 2016-2018.

TAYLOR H. M., GARDNER H. R., 1963. Penetration of cotton seedlings taproots as influenced by dulk density, moisture content, and strength of soil. *Soil. Sci.*, **96**, 153-156.

Ann. agron., 1964, **15** (5), 555-581.

LES SOLS DE KERFEUNTEUN-QUIMPER

L. DUVAL
avec la collaboration technique d'Éliane SPAGNOL, Madeleine HELIAS, Janine CALVEZ
Station d'Agronomie, Quimper (Finistère)

SOMMAIRE

Dans cette étude, nous tentons d'établir une relation entre la valeur agronomique et les propriétés physiques et chimiques des sols de Kerfeunteun qui appartiennent à trois types géologiques.

Les deux premiers, la granulite et les schistes micacés, constituent de nombreux terroirs du Finistère. Le troisième, la kersantite, forme un filon dont la surface, exceptionnellement importante, permet d'étudier les sols formés sur cette roche.

Un aperçu pédologique montre que les terres cultivées sont du type *sol brun acide*, bien qu'il y ait une tendance générale vers la podzolisation. Dans des conditions très favorables, celle-ci s'est traduite par la formation d'un podzol humo-ferrugineux, sous une lande granulitique ; c'est, jusqu'à présent, le seul cas observé, en Bretagne, sur un substratum de nature granitique.

La méthode densimétrique, utilisée pour l'analyse granulométrique, a permis de caractériser chaque type de sol, par des courbes cumulatives et des courbes de fréquence. Celles-ci mettent en évidence les différences existant entre la granulométrie des trois types de sol.

La teneur en certains éléments (oligo-éléments surtout) varie avec l'origine géologique du sol : la kersantite contient beaucoup de cuivre, de manganèse, de magnésium ; les schistes en sont moyennement pourvus ; la granulite a des teneurs faibles en ces éléments.

La valeur agronomique du sol dépend de la teneur en oligo-éléments : cuivre, manganèse, et des propriétés physiques : profondeur, texture. Aussi, d'après leur productivité potentielle, les sols se classent dans l'ordre décroissant suivant : kersantite, schistes micacés, granulite.

I. — SITUATION

La région étudiée s'inscrit dans les limites de l'ancienne commune de Kerfeunteun, qui a été rattachée à Quimper en 1960. Elle est située au nord de l'agglomération quimpéroise et elle s'étend de part et d'autre de la voie romaine qui reliait Quimper à Châteaulin. Elle couvre une superficie d'environ 3 000 hectares. Elle est limitée à l'est, en partie, par une rivière côtière : l'Odet, et à l'ouest et au nord-ouest par le Steïr, affluent de l'Odet ; un ruisseau, qui se jette dans le Steïr, constitue la limite septentrionale.

Le relief est tourmenté, les zones plates occupent des surfaces assez réduites. L'Odet entaille profondément le massif granulitique et forme une vallée d'orientation nord-sud, dont les versants sont très abrupts ; au Stangala, la dénivellation atteint

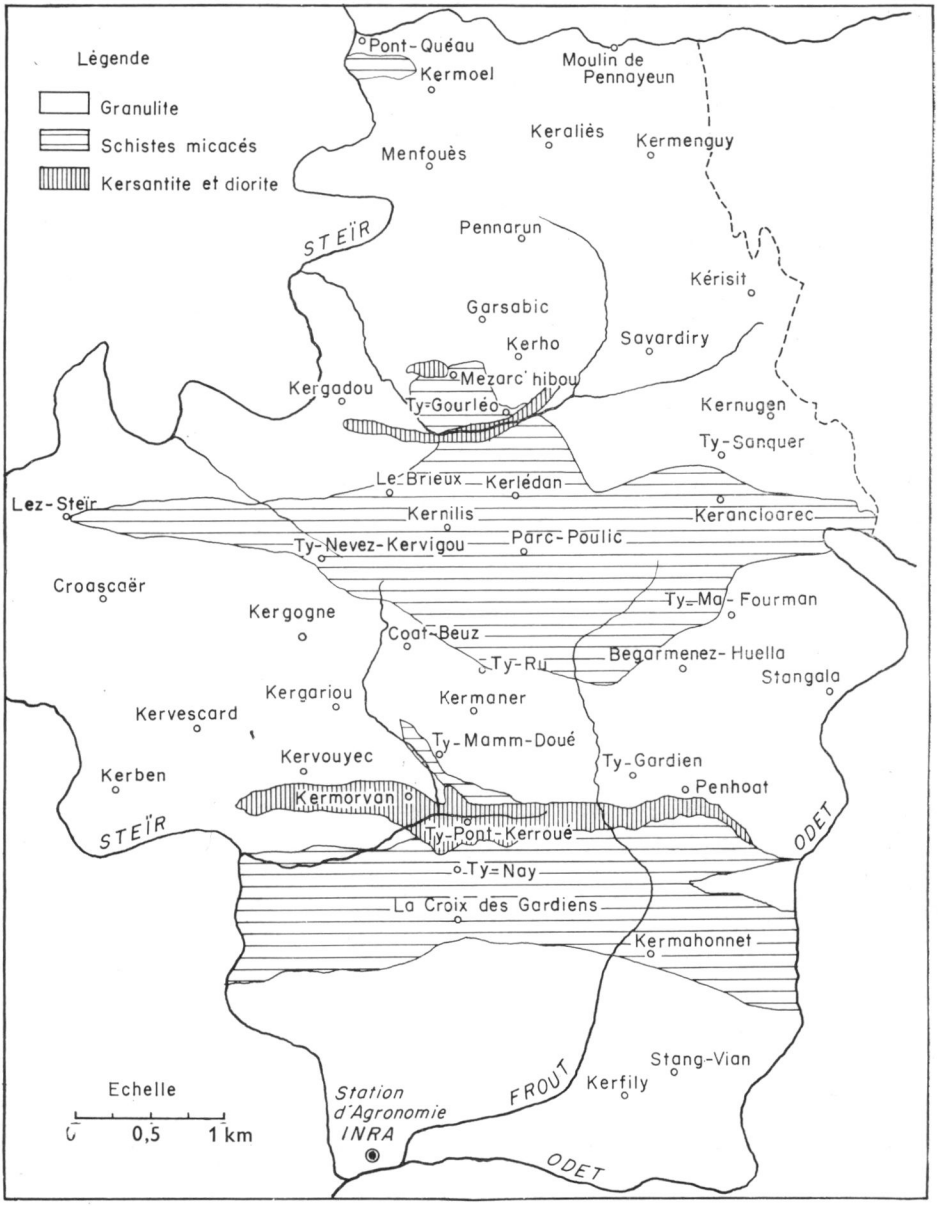


FIG. 1. — *Les formations géologiques de Kerfeunteun*

presque 100 mètres. Le Steïr a aussi une vallée très encaissée, surtout dans la partie supérieure de son cours. Il existe, en outre, plusieurs dépressions perpendiculaires aux précédentes et où nous observons des dénivellations de 30 à 60 mètres ; il y coule

des ruisseaux qui se jettent dans le Steïr. De la sorte, le Steïr draine la quasi-totalité des eaux de Kerfeunteun. Toutefois, il faut noter que la bordure orientale est drainée par le Frout, un ruisseau affluent de l'Odet.

L'altitude des plateaux, formés entre ces différentes dépressions, décroît du nord vers le sud, par exemple, le village de Keraliès est à 127 m au-dessus du niveau de la mer, celui de Kernilis à 97 m, et, à la Croix des Gardiens, l'altitude n'est plus que de 69 m. Par ailleurs, les plateaux sont inclinés vers l'ouest, ainsi dans la plate-forme granulitique septentrionale, l'altitude est de 119 m à Kerisit, 108 m à Garsabic, elle continue de décroître jusqu'à la vallée du Steïr. Dans le plateau central, constitué de schistes micacés, elle est de 114 m à Kerancloarec, 99 m à Kerlédan, 97 m à Kernilis, 93 m à Ty-Nevez-Kervigou. Dans la zone granulitique du sud, le point culminant est à 135 m au signal de Beg-ar-Menez, de là, l'altitude va en décroissant vers l'ouest : 97 m à Begarmenez-Huella, 85 m à Ty-Ru, 40 m à Kerben.

Les dépressions sont à environ 30 m au-dessus du niveau de la mer. Aussi, de telles variations d'altitude expliquent le relief accidenté de cette région.

II. — DONNÉES CLIMATIQUES

Kerfeunteun étant situé à une vingtaine de kilomètres de la côte sud-finistérienne, l'influence atlantique est évidemment prédominante.

Nous reportons, ci-dessous, les relevés météorologiques de la Station d'Agronomie de Quimper, dont le poste d'observation est situé à Kerfily, c'est-à-dire au sud de Kerfeunteun. Les valeurs du tableau ci-dessous sont les moyennes mensuelles des relevés des 13 années comprises entre 1950 et 1964.

Mois	Température C°	Pluie en mm
Janvier	5,8	128
Février	6,4	115
Mars	8,6	80
Avril	10,5	65
Mai	13,1	63
Juin	16	50
Juillet	17,6	51
Août	17,6	82
Septembre	16,4	105
Octobre	12,8	98
Novembre	8,7	136
Décembre	7,1	156

La moyenne pluviométrique annuelle est de 1 129 mm ; les mois de janvier, novembre et décembre sont très pluvieux puisque la hauteur mensuelle des précipitations est égale ou supérieure à 130 mm. Il existe un maximum très prononcé au mois de décembre. Le minimum s'observe aux mois de juin et de juillet avec 50 mm (fig. 2, courbe I).

La température moyenne annuelle est de 11,7°C. A cause de la proximité de la mer, la température moyenne mensuelle présente de faibles écarts, elle varie de 5,8°C en janvier à 17,6°C en juillet et août (fig. 2, courbe II).

Les courbes ombrique et thermique sont décrites, dans la figure 2, suivant le procédé proposé par H. GAUSSEN. Dans le graphique ombrothermique, il est, en effet, convenu de représenter 2 mm de pluie par une même longueur que 1°C. (GAUSSEN, 1963). Les deux courbes n'ont pas de point commun, le climat est, par conséquent, humide, il appartient au type subaxérique de la classification de GAUSSEN.

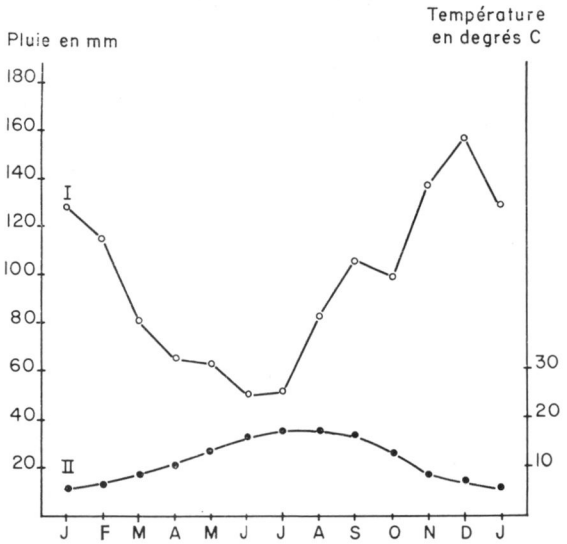


FIG. 2. — *Graphique ombrothermique*

L'indice d'aridité de DE MARTONNE :

$$\frac{P}{T + 10} = 52$$

et le coefficient pluviothermique d'EMBERGER :

$$\frac{100\ P}{M^2 - m^2} = 235$$

confirment le caractère océanique du climat.

Dans ces formules nous avons :

P = hauteur d'eau annuelle en millimètres (1 129 mm) ;
T = température moyenne annuelle (11,7°C) ;
M = moyenne des maxima du mois le plus chaud (juillet : 22,1°C) ;
m = moyenne des minima du mois le plus froid (janvier : 2,6°C).

Sous un tel climat le drainage est important. Dans les cases lysimétriques de la Station d'Agronomie de Quimper, mises en place à Kerfily, la moyenne annuelle de l'eau drainante, pour les huit années comprises entre 1955 et 1964, est de 474 mm. Ces cases sont remplies d'une terre granulitique de bon pouvoir filtrant, leur profondeur est d'un mètre, et elles sont maintenues en culture.

L'eau drainante, calculée d'après la formule proposée par HÉNIN :

$$D = \frac{\gamma P^3}{1 + \gamma P^2},$$

est de 459 mm. Dans cette formule, P est exprimé en mètre (1,089 m pour les 8 années) et le coefficient γ est égal à :

$$\gamma = \frac{1}{0{,}15\,T - 0{,}13} = 0{,}615.$$

Il est intéressant de noter que la différence relative entre la valeur mesurée et la valeur calculée est inférieure à 5 p. 100 ; les résultats expérimentaux sont donc en accord avec la formule de HÉNIN.

Enfin, il convient de signaler que la moyenne annuelle d'insolation est de 1 760 heures pour les treize années indiquées ci-dessus.

III. — DONNÉES GÉOLOGIQUES

Le territoire de Kerfeunteun est constitué de trois types géologiques : la granulite, les schistes micacés et la kersantite ; ils forment des bandes d'orientation est-ouest.

A la suite des examens faits sur place, nous avons modifié certaines limites proposées par la carte géologique. En particulier, près de Kervouyec, Kervescard, Kergariou, Begarmenez-Huella, Ty-Ma-Fourman, nous avons inclu dans la zone granulitique des surfaces attribuées aux schistes.

1. — *Granulite*

C'est une variété de granite à deux micas, avec prédominance de muscovite ou mica blanc. Elle est grenue, grossière, massive et elle ne présente pas de tendance au feuilletage.

La roche compacte n'affleure le sol que sur les sommets, elle est, en général, décomposée en arène, sous une épaisseur d'environ un mètre. Le sable, constitué de gros grains de quartz, est exploité en des points où l'arénisation a été plus profonde, par exemple, à Pennarun, Kerho, Ty-Gardien, Kernazet, Kergadou.

Les massifs granulitiques couvrent environ les deux tiers de la superficie totale de Kerfeunteun. Ils occupent la partie septentrionale et, en outre, ils forment une importante bande entre les deux zones schisteuses.

2. — *Schistes micacés* ($x_{II}\gamma^1$)

C'est une roche métamorphique constituée de granules de quartz cimentés par des feuillets de micas.

Ils sont connus, dans la région, sous le nom de *teuffeute* (en breton : *tuf* ou *stuf* signifie schiste).

Deux bandes schisteuses traversent Kerfeunteun : la première forme le plateau

central, la deuxième, au sud, s'étend entre les rives de l'Odet et du Steïr. En outre, il existe une digitation schisteuse, au nord, près de Pont-Quéau et de Kermoel.

3. — *Kersantite*

Elle est connue aussi sous les appellations de kersanton et de kersantonite. Elle doit son nom au village de Kersanton situé près de la pointe de Rostiviec, sur la commune de Loperhet, dans le Finistère. Elle est formée de feldspath plagioclase et elle est très riche en mica noir, elle doit, à ce dernier, sa couleur foncée. Elle est assez tendre pour se prêter aux travaux de sculpture mais elle est suffisamment tenace pour conserver les formes qui lui ont été données, ceci explique son emploi pour les sculptures des calvaires bretons.

A Kerfeunteun, contrairement à Kersanton, elle est formée de grains assez grossiers et elle ne contient pas de granules de calcaire. Sa densité est peu différente de 3. Elle se présente sous forme de gros blocs plus ou moins arrondis, certains sont très apparents, surtout près des villages de Kermorvan, de Ty-Pont-Kerroué, de Gourvily.

Elle forme un filon continu d'environ 3 kilomètres de longueur, entre Penhoat et Kervouyec. Sa largeur varie entre 100 et 300 mètres. C'est le filon de kersantite le plus important de Bretagne, aussi, sa superficie exceptionnelle a permis d'entreprendre l'étude des caractéristiques physiques et chimiques des sols formés sur ce type de roche particulier. Les sols kersantitiques, très profonds, en maints endroits, constituent l'un des meilleurs terroirs de la région.

4. — *Remarques*

a) Il existe quelques petits filons de diorite près de Ty-Gourléo, le Moulin du Brieux, Kergadou et Mezarc'hibou. Dans ces endroits, la diorite a des propriétés peu différentes de la kersantite, elle a un aspect un peu plus moucheté mais sa densité est également voisine de 3. En outre, elle a une teneur en cuivre et en manganèse très élevée comme la kersantite.

Ces filons ne présentent pas d'intérêt au point de vue agronomique car, d'une part, leur surface est très réduite et, d'autre part, la couche arable contient beaucoup de cailloux.

b) Il convient de signaler la présence, à Kerfeunteun, d'un bassin houiller. Il a été exploité au cours du siècle dernier et l'entrée des puits d'extraction se remarque encore près des villages de Lez-Steïr et de Kergogne.

IV. — CARACTÈRES PÉDOLOGIQUES

L'évolution d'un sol dépend de trois facteurs principaux : le climat, la végétation et la roche-mère.

Ce sont les caractères du climat qui déterminent l'importance du drainage et les conditions de décomposition de la matière organique. Nous avons vu que le drainage calculé ou mesuré est peu inférieur à 500 mm, il situe les sols de cette région dans la

zone des podzols et des sols podzoliques. En fait, à Kerfeunteun, les sols très évolués couvrent des surfaces réduites. La majorité des sols de landes est du type *sol brun légèrement podzolisé.*

La décomposition de la matière organique fournit des humus de différentes formes. F. GUITIAN et M. COPPENET ont caractérisé les formes d'humus de cette région. Sur le granite, nous rencontrons le type *mor* lorsque la végétation est composée de résineux, la podzolisation est alors assez intense. Quand la couverture végétale est composée de feuillus, l'humus formé est du type *moder* ou *moder mulliforme.* Sur les schistes et sur la kersantite, la forme d'humus est le *moder mulliforme* avec une tendance vers le *mull acide.* (GUITIAN-OJEA et COPPENET, 1963).

1. — *Sols granulitiques*

La roche inaltérée n'affleure la surface du sol que sur les sommets. Sur les pentes, l'épaisseur de l'arène granulitique et du limon de colluvionnement augmente au fur et à mesure que nous nous éloignons du sommet. Ceci apparaît dans la coupe réalisée, près de Ty-Sanquer, par les travaux de déviation de la route de Brest (fig. 3).

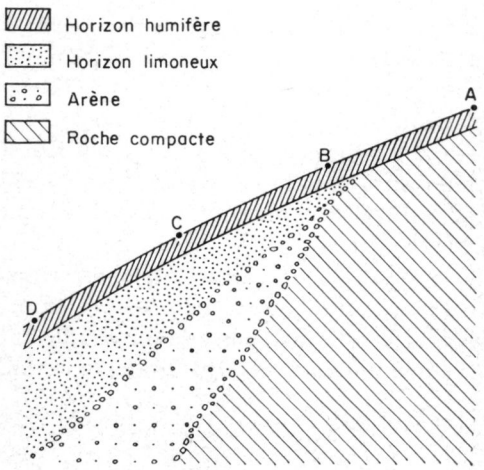


FIG. 3. — *Profil de Ty-Sanquer*

Au sommet A, l'épaisseur du sol est de 20 cm, la couche arable humifère repose directement sur la roche granulitique compacte. En cet endroit, le profil est du type *ranker* avec les deux horizons A-C, c'est ce que nous observons sur la majorité des sommets granitiques. Au point B, situé à 20 mètres du point précédent, un limon de 20 à 30 cm d'épaisseur sépare la couche arable de la roche compacte. La couche limoneuse, dont l'épaisseur augmente en C et en D, est séparée de la roche inaltérée par une arène grossière.

Cette coupe est assez représentative de l'ensemble des sols granitiques de Bretagne formés sur les pentes.

La répartition granulométrique dans les différents horizons de ces quatre points est la suivante :

Points	Horizons	*Sg*	*Sf*	*Lg*	*Lf*	A
A	0-30 cm	30	13	13	13,5	11
B	0-30 cm	23	12	18	17,5	12,5
	30-50 cm	16,5	8,5	28,5	24,5	7
C	0-30 cm	25	13,5	18	18	11,5
	30-70 cm	19	15,5	27	22	3,5
	70-100 cm	20	12	26	27,5	5
D	0-40 cm	29,5	13,5	17	21,5	6
	40-80 cm	34,5	17	17	19	2
	80-100 cm	48	18	10	11,5	2

Les abréviations, utilisées pour exprimer les résultats granulométriques, signifient :

A : argile,
Lf : limon fin, dont le diamètre est compris entre 2 μ et 20 μ,
Lg : limon grossier, 20 μ à 50 μ,
Sf : sable fin, 50 μ à 200 μ,
Sg : sable grossier, 200 μ à 2 000 μ.

Tous les résultats sont exprimés en p. 100 de la terre fine séchée à l'air.

Les analyses granulométriques ont été réalisées au moyen de la méthode densimétrique, proposée par S. MÉRIAUX (MÉRIAUX, 1954 *a*), et que nous avons adaptée aux sols de Bretagne (DUVAL, 1963).

Dans les horizons 0-30 cm, la répartition granulométrique est du même ordre que dans la majorité des sols granulitiques. La teneur en argile diminue dans les horizons inférieurs, par contre, celle du limon grossier et celle du limon fin augmentent. Ces propriétés se vérifient toujours à l'analyse granulométrique des profils granulitiques.

a) *Podzols.*

Dans le Massif armoricain, les vrais podzols se rencontrent sur les grès, les quartzites, et parfois sur des cailloutis (COPPENET et HÉLIAS, 1958). Mais, en dehors de Kerfeunteun, il n'en n'a pas été observé sur granulite ou sur granite. Ce podzol humo-ferrugineux se situe près de Ty-Ma-Fourman, en bordure de la route du Stangala. F. GUITIAN-OJEA et M. COPPENET en ont fait une description détaillée, nous la reproduisons ci-dessous :

Situation. — Ty-Ma-Fourman. Altitude 130 m. Exposition nord.

Végétation. — bois mixte, *Pinus, Quercus,* quelques *Betula.* Sous-bois : *Ilex, Vaccinium, Ulex, Calluna, Pteris, Rhamnus, Erica,* mousses très abondantes.

Description. — A_0 : 0-5 cm, humus brut, spongieux, couleur foncée ;

A_1 : 5-20 cm, cendreux avec des racines abondantes, léger ; transition nette avec l'horizon inférieur ;

A_2 : 20-40 cm, gris, léger, cailloux de granulite assez gros ;

B_1 : 40-50 cm, organique, brun foncé presque noir ; en mélange avec de gros blocs de granulite, sans structure ;

B_2 : 50-80 cm, couleur brun-ocre, accumulation de fer, aspect limoneux ;

C : > 80 cm, ocre plus clair, sans différenciation spéciale par rapport à l'horizon ci-dessus.

Résultats analytiques

	A	L*f*	L*g*	S*f*	S*g*	pH (H_2O)	Fe_2O_3 libre (%)	C/N	Terre fine (%)
A_0						4,35		27,2	
A_1	7,5	14,7	13,3	16,3	28,1	3,8	2,5	18,1	61
A_2	5,5	17,5	17,0	18,8	27,7	4,1	1,0	16	63
B_1	13,0	17,5	11,5	10,0	16,6	4,1	5,3	25	72
B_2	0,5	19,4	18,4	17,4	17,8	4,4	4,7	23,4	68

(GUITIAN-OJEA et COPPENET, 1963).

L'argile a migré fortement, elle s'est concentrée surtout au niveau de B_1. La migration du fer apparaît nettement. Le rapport C/N est très élevé. Enfin, il convient de noter la faiblesse de la proportion de terre fine (pourcentage des particules de diamètre inférieur à 2 mm).

Bien que le podzol de Ty-Ma-Fourman soit complet, ses horizons sont moins nets que ceux des podzols formés : sur les cailloutis de Gourin, dans le Morbihan (COPPENET et HÉLIAS, 1958), sur les grès et les quartzites du Mont St-Michel-de-Brasparts, dans le Finistère (GUITIAN-OJEA et COPPENET, 1963), sur les arènes gréseuses de Pré-en-Pail, dans la Mayenne (DUVAL, 1962).

b) *Sol brun podzolisé.*

L'évolution, remarquée à Ty-Ma-Fourman, est exceptionnelle car les sols granulitiques sont plutôt du type sol brun légèrement podzolisé. F. GUITIAN-OJEA et M. COPPENET ont décrit un profil, situé près du Stangala, qui se classe dans ce groupe :

Situation. — Stangala, altitude 130 m, exposition sud.

Végétation. — terre anciennement cultivée, abandonnée depuis une cinquantaine d'années. Lande à *Ulex, Calluna, Erica,* Graminées, *Rubus, Potentilla, Sarothamnus, Pinus.*

Description. — A : 0-15 cm, brun grisâtre, un peu structuré. Présence d'une grande quantité de fines racines, pas de transition nette entre les horizons. Un peu clair à la base.

B : 15-45 cm, brun-ocre, structure faible, éboulis de granulite assez gros et non arrondis.

C : 45-85 cm, ocre plus claire que ci-dessus, un peu structuré. Présence d'éboulis de granulite de grosseur irrégulière.

Résultats analytiques

	A	L*f*	L*g*	S*f*	S*g*	pH (H_2O)	Fe_2O_3 libre (%)	C/N	Terre fine (%)
0-15	14,0	14,5	18,0	12,6	26,2	4,50	3,9	19,5	75
15-25	14,0	16,5	16,5	24,2	16,5	4,50	5,1		79,5
25-35	8,0	24,3	22,5	15,8	17,7	4,65	5,2		78
35-45	2,5	24,5	26,0	20,0	14,2	4,65	3,8		77,5
45-55	3,0	24,5	26,5	15,0	21,2	4,75	4,0		72,2
55-65	2,0	23,0	23,0	23,2	19,2	4,70	4,0		61,8
65-75	1,9	23,6	28,0	17,2	21,2	4,60	3,4		71,5
75-85	1,0	22,5	24,5	22,4	21,5	4,65	3,1		68,8

(GUITIAN-OJEA et COPPENET, 1963).

L'humus de l'horizon A a un rapport C/N inférieur à l'horizon homologue du podzol de Ty-Ma-Fourman. Les valeurs du pH et du rapport C/N indiquent une certaine évolution du *mor* existant avant la mise en exploitation ; mais, l'abandon de la culture va favoriser le retour vers la forme originelle.

Les analyses ne mettent pas en évidence un lessivage de l'argile mais il y a un déplacement du fer de l'horizon 0-15 cm vers les horizons 15-25 cm et 25-35 cm. La proportion de terre fine est faible, c'est une caractéristique des sols granulitiques.

2. — *Sols schisteux*

Ils sont plus profonds que les sols granulitiques ; en général, les schistes compacts apparaissent à une profondeur comprise entre 50 cm et 1 mètre.

Entre la couche arable et la roche compacte, nous rencontrons une couche, d'aspect limoneux, dont l'épaisseur varie entre 30 et 70 cm.

Nous reproduisons, ci-dessous, la description et l'analyse de trois profils prélevés à la Croix-des-Gardiens, à Kernilis et près de Kerlédan.

La Croix-des-Gardiens.

Tranchée creusée dans une pâture, en bordure de la route de Ty-Mamm-Doué. Nous distinguons :

— de 0 à 25 cm, un horizon brun humifère, dans lequel apparaissent des débris de *maërl ;*

— de 25 à 60 cm, un horizon ocre au toucher limoneux, et contenant très peu de morceaux de schistes inaltérés ;

— au-dessous de 60 cm, la roche-mère composée de schistes dressés.

Kernilis.

Il a été prélevé à la sonde dans une parcelle cultivée à 200 m au nord-est de la chapelle de Kernilis. Le terrain est plat, nous notons :

— de 0 à 25 cm, un horizon humifère brun-ocre ;

— de 25 à 60 cm, un horizon brun clair d'aspect limoneux ;

— de 60 à 100 cm, un horizon jaune, au toucher soyeux, dans lequel apparaissent quelques fragments de schistes non décomposés ;

— au-dessous de 100 cm, la roche-mère composée de schistes compacts.

Kerlédan.

Tranchée dans un champ cultivé, en bordure de route, à 300 m à l'est du village de Kerlédan. La pente est faible, nous distinguons :

— de 0 à 25 cm, un horizon humifère brun ;

— de 25 à 60 cm, un horizon brun limoneux avec de nombreux morceaux de schistes non décomposés ;

— au-dessous de 60 cm, les schistes compacts.

Résultats analytiques

		A	L*f*	L*g*	S*f*	S*g*	pH	Matière organique (%)	Terre fine (%)
Croix-des-Gardiens	0-25 cm	16	17,5	15,5	23	16,5	7,1	10,1	92
	25-60 cm	14	18,5	17	25,5	18,5	7,1	6,9	92
Kernilis	0-25 cm	18	18	18	16,5	15	5,4	8,6	92,5
	25-60 cm	13,5	22,5	20	16,5	16,5	5,4	6	95
	60-100 cm	9	11,5	14,5	33,5	24,5	4,8	3,9	90
Kerlédan	0-25 cm	13,5	20,5	17,5	15,5	16,5	5,45	11,7	91,5
	25-60 cm	12,5	22	21	15,5	15,5	5,1	5,3	91,5

La proportion d'argile est toujours plus élevée dans les horizons supérieurs, il n'y a donc pas eu de lessivage d'argile décelable à l'analyse granulométrique. Le pH est inférieur à 5,5 dans les profils de Kernilis et de Kerlédan. A la Croix-des-Gardiens, un apport important de *maërl* a été nécessaire pour que le pH soit chimiquement neutre. Il convient de signaler que tous les échantillons, prélevés à Kerfeunteun, ont des pH très inférieurs à celui de ce profil.

L'ensemble de ces caractères classe les sols schisteux dans la catégorie des *sols bruns acides.*

3. — *Sols kersantitiques*

Ils sont caractérisés par une teneur élevée en argile, non seulement dans la couche arable mais aussi dans les horizons inférieurs. Dans tous les profils, nous notons la présence de blocs isolés dont la dureté est élevée et la grosseur très variable. Leur profondeur est supérieure à celle des sols granulitiques et à celle des sols schisteux.

Deux profils, prélevés à la sonde, l'un à Kermorvan, l'autre à Ty-Pont-Kerroué, sont décrits et analysés ci-dessous :

Kermorvan.

Parcelle en pâture située à 100 m au nord-ouest du village. Pente faible. A 100 m du point de prélèvement de gros rochers de kersantite émergent du sol. Nous avons :

— de 0 à 25 cm, un horizon noir humifère de bonne structure,
— de 25 à 60 cm, un horizon jaune-brun, compact ;
— de 60 à 100 cm, un horizon jaune ;
— au-dessous de 100 cm, un horizon encore très argileux.

Ty-Pont-Kerroué.

Champ cultivé, à l'ouest de la route de Ty-Mamm-Doué, nous notons :

— de 0 à 25 cm, un horizon noir humifère ;
— de 25 à 60 cm, un horizon jaune-brun ;
— au-dessous de 100 cm, un horizon encore très compact.

		A	L*f*	L*g*	S*f*	S*g*	pH	Matière organique (%)	Terre fine (%)
Kermorvan	0-25 cm	18,5	19,5	13,5	17	17	6,6	10	89
	25-60 cm	20	18,5	14	18,5	18	6,2	6	89,5
	60-100 cm	17	21	15	25	21	5,8	4	96,5
Ty-Pont-Kerroué	0-25 cm	18	19,5	15,5	17,5	14,5	6.4	8	94,5
	25-50 cm	20	21	18	18	11	5,9	4,3	97,5
	50-100 cm	14	22	18	23	12	5,8	4	98,5

La teneur en argile reste importante dans les horizons inférieurs, même elle est un peu plus élevée dans les horizons 25-50 cm que dans les horizons 0-25 cm. Il est à remarquer que le pH est plus élevé dans les horizons inférieurs des sols kersantitiques que dans les horizons homologues des sols granulitiques et schisteux.

4. — *Sols hydromorphes*

Il existe d'épaisses tourbières dans le fond des vallées. Elles sont souvent recouvertes d'un sol alluvial de 20 à 40 cm d'épaisseur. Le substratum géologique se trouve à plusieurs mètres du niveau du sol. C'est ce que nous remarquons dans les prairies de Kermorvan et de Ty-Gourléo.

		A	L*f*	L*g*	S*f*	S*g*	pH	Matière organique (%)	Terre fine (%)
Kermorvan	0-25 cm	28,8	33,5	7	7,5	6	4,9	12	
Ty-Gourléo	0-20 cm	8,5	13,5	15	30	20	5,1	9,3	90
	20-40 cm	21	18,5	31	4,8	1,8	4,5	16,6	

Les résultats analytiques montrent que le sol alluvial est caractérisé par une prédominance d'éléments fins.

V. — CARACTÈRES PHYSIQUES

Ils déterminent la qualité du sol en tant que support ; à l'encontre des caractères chimiques, ils sont difficilement améliorables.

1. — *Méthode analytique*

Nous rappelons que les analyses granulométriques ont été réalisées au moyen de la méthode S. MÉRIAUX (MÉRIAUX, 1954 *a*, 1957) que nous avons adaptée aux sols de Bretagne (DUVAL, 1963). Cette adaptation a donné lieu à quelques mises au point.

Étant donné le caractère humifère des sols étudiés (la perte au feu, corrigée de l'eau d'hydratation des argiles, varie entre 7 et 12 p. 100), la quantité d'eau oxygénée, nécessaire à la destruction de toute la matière organique, est élevée ; elle augmente, d'ailleurs, avec la teneur en argile. Ainsi, pour l'attaque complète de 30 g de terre, provenant de la couche arable des sols de Kerfeunteun, il faut employer un minimum d'eau oxygénée, à 110 volumes, de :

— 20 ml pour les sols granulitiques à 11 p. 100 d'argile ;
— 45 ml pour les sols schisteux à 14 p. 100 d'argile ;
— 90 ml pour les sols kersantitiques à 18 p. 100 d'argile.

Les résultats, fournis par la méthode densimétrique, sont inférieurs, d'une part, à ceux de la méthode pipette de Robinson, pour les particules de diamètre de 2 μ et de 20 μ, et, d'autre part, à ceux du tamisage, pour la fraction 50 μ. Mais, entre ces procédés les différences relatives n'excèdent pas 5 p. 100. Entre la densimétrie et le tamisage, la concordance s'explique par le fait que les sols de Kerfeunteun ont des teneurs faibles en limon grossier : 14,4 p. 100 pour la granulite, 15,8 p. 100 pour les schistes micacés, 14,8 p. 100 pour la kersantite. Nous avons, en effet, signalé que, dans les sols à teneur élevée en limon grossier (bassin de Rennes : 50 p. 100, Belle-Ile-en-Mer : 35 p. 100), la différence relative entre le tamisage et la densimétrie atteint 15 p. 100. Aussi, dans de tels sols, la somme des pourcentages de tous les éléments est de l'ordre de 85 p. 100, alors qu'à Kerfeunteun, la même somme est comprise entre 94 et 100 p. 100.

L'influence des limons grossiers a été mise en évidence au cours de l'analyse granulométrique de couches arables (DUVAL, 1963). Nous l'avons aussi remarquée en étudiant des profils appartenant aux trois types de sol de Kerfeunteun, en effet, nous notons, dans les horizons inférieurs, une proportion de limon grossier plus élevée que dans la couche arable.

En outre, nous avons vérifié que les termes correctifs, proposés pour les températures de sédimentation différentes de 20°C (MÉRIAUX, 1957), ne pouvaient être appliqués à l'étude de ces sols (DUVAL, 1963).

En tenant compte des remarques précédentes, la méthode densimétrique, qui

présente l'incontestable avantage de donner une répartition continue des particules en fonction de leur diamètre, nous a permis d'établir les courbes caractéristiques des trois types de sol de Kerfeunteun. Nous avons déterminé par densimétrie le pourcentage des particules de diamètre inférieur à 50 μ, et les sables ont été fractionnés par tamisage.

Les résultats de l'analyse granulométrique sont traduits par deux courbes : une courbe cumulative qui représente, pour chaque valeur du diamètre, le pourcentage des particules de diamètre égal ou inférieur à la valeur considérée (le pourcentage est en ordonnée et le logarithme du diamètre en abscisse) ; et un polygone de fréquence qui réunit, par des segments de droite, les points consécutifs représentant la fréquence de chaque fraction de particules (MÉRIAUX, 1954 *b*).

2. — *Courbes granulométriques*

a) *Sols granulitiques.*

Nous avons représenté les courbes de deux sols, l'un de la zone du nord : Kerho, l'autre de la zone du sud : Kervouyec (fig. 4).

Les courbes cumulatives, d'allure hyperbolique, sont caractéristiques des sols granulitiques de la région. Les courbes de fréquence montrent que la répartition varie peu jusqu'à 315 μ ; entre 2 μ et 315 μ, elle est à peu près uniforme, mais, au-delà, elle augmente rapidement et son maximum est situé entre 500 et 800 μ.

Ces courbes sont d'un type semblable à celles des sols granitiques du Morvan décrits par S. MÉRIAUX (MÉRIAUX, 1954 *b*).

Il apparaît que les sols granulitiques sont riches en sable grossier. D'ailleurs, dans la couche arable de 29 échantillons, nous avons pour les 5 classes granulométriques couramment utilisées, la répartition moyenne suivante :

Argile	11,6 p. 100
Limon fin	17,2 —
Limon grossier	14,4 —
Sable fin	13,1 —
Sable grossier	26,5 —

A cause de la proportion élevée de sable grossier et de la faible teneur en argile, les sols granulitiques sont filtrants et légers. Ce dernier caractère est accentué par la forte proportion de matière organique.

b) *Sols schisteux.*

Ils sont représentés par les échantillons prélevés, l'un à la Croix-des-Gardiens, dans la zone sud, l'autre à Kernilis, dans le plateau central (fig. 5).

Les courbes cumulatives prennent l'allure d'un S renversé, très ouvert. Cette forme est typique des sols schisteux, elle apparaît plus nettement dans le graphique de Kernilis où nous avons représenté, en plus de la couche arable, les horizons inférieurs 30-60 cm et 60-100 cm. A ces niveaux, en effet, la teneur en matière organique est très faible par rapport à celle de la couche labourée.

Les courbes de fréquence ont un maximum compris entre 20 et 31,5 μ.

Les sols schisteux contiennent plus d'éléments fins et moins d'éléments grossiers

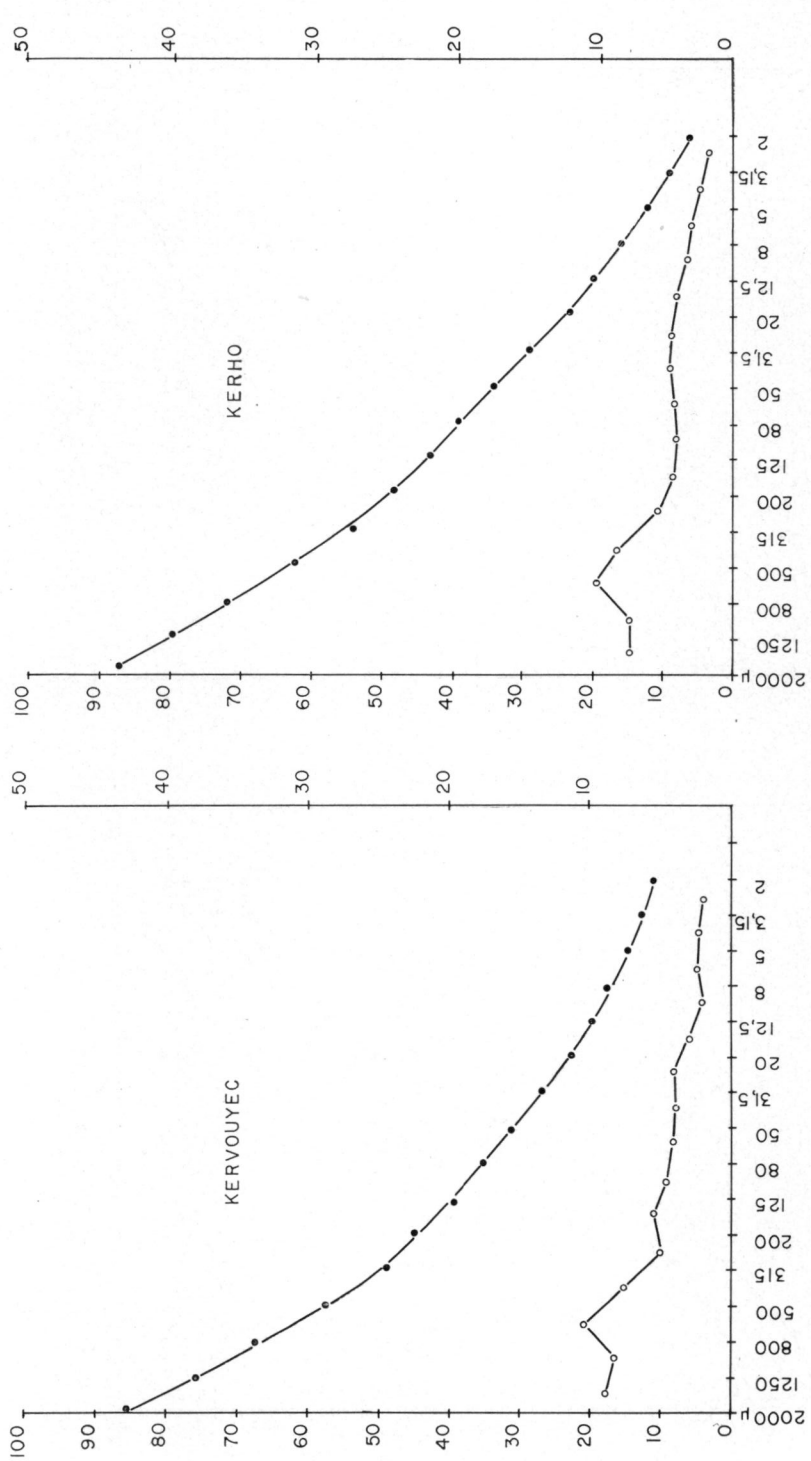


FIG. 4. — *Courbes granulométriques des sols granulitiques*

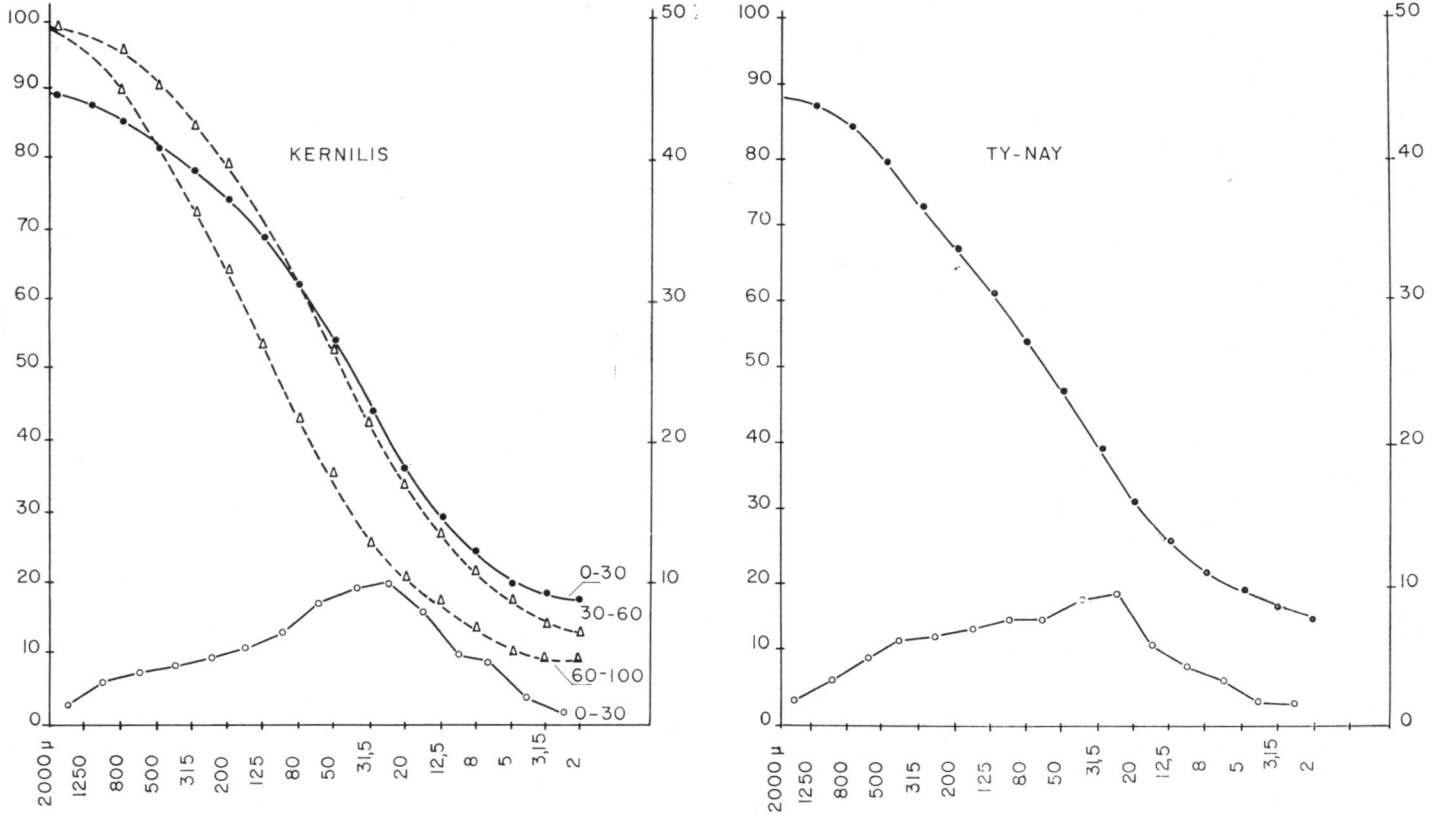


FIG. 5. — *Courbes granulométriques des sols schisteux*

que les sols granulitiques. La répartition moyenne, pour 19 échantillons, est la suivante :

Argile	14	p. 100
Limon fin	19	—
Limon grossier	15,8	—
Sable fin	18,1	—
Sable grossier	18,4	—

Ce sont des sols de bonne structure, ils se ressuient moins vite que les sols granulitiques, mais, en revanche, ils ont de meilleures réserves en eau, étant donné l'épaisseur assez importante de leur horizon limoneux.

c) *Sols kersantitiques.*

Les courbes cumulatives des échantillons de Ty-Men et de Kermorvan ont aussi la forme d'un S renversé, mais, il est plus ouvert que celui des sols schisteux (fig. 6).

Par ailleurs, les courbes de fréquence n'ont pas, comme dans les types schisteux et granulitiques, de maximum très net. Il y a un minimum à chaque extrêmité de la courbe et le maximum est très étalé.

La répartition moyenne des 10 échantillons, prélevés dans la couche arable, est la suivante :

Argile	18,2	p. 100
Limon fin	19,8	—
Limon grossier	14,8	—
Sable fin	17,4	—
Sable grossier	15,6	—

Étant donné leur teneur élevée en argile, les sols kersantitiques sont assez compacts, mais ils ont, cependant, une bonne structure grâce à la forte proportion de matière organique.

VI. — CARACTÈRES CHIMIQUES

1. — *pH*

Il est mesuré au pH-mètre à électrode de verre, le rapport terre sur eau est égal à 10/25, et l'agitation est maintenue pendant la durée de la mesure.

Le pH des humus, formés sous les landes à ajoncs et sous les bois de pins (Stangala, Ty-Ma-Fourman), est compris entre 3,8 et 4,2 mais il augmente dans les horizons inférieurs.

Nous avons classé 87 parcelles cultivées d'après la valeur de leur pH :

pH inférieur à 5,5.

20 p. 100 des parcelles. Dans cette classe, nous trouvons surtout des prairies de fond de vallée (Kermorvan, Ty-Gourléo, Kermoel, Pennayeun), des landes récemment défrichées (Kermenguy, Pargolier, Coat-Beuz), qui n'ont pas ou peu reçu

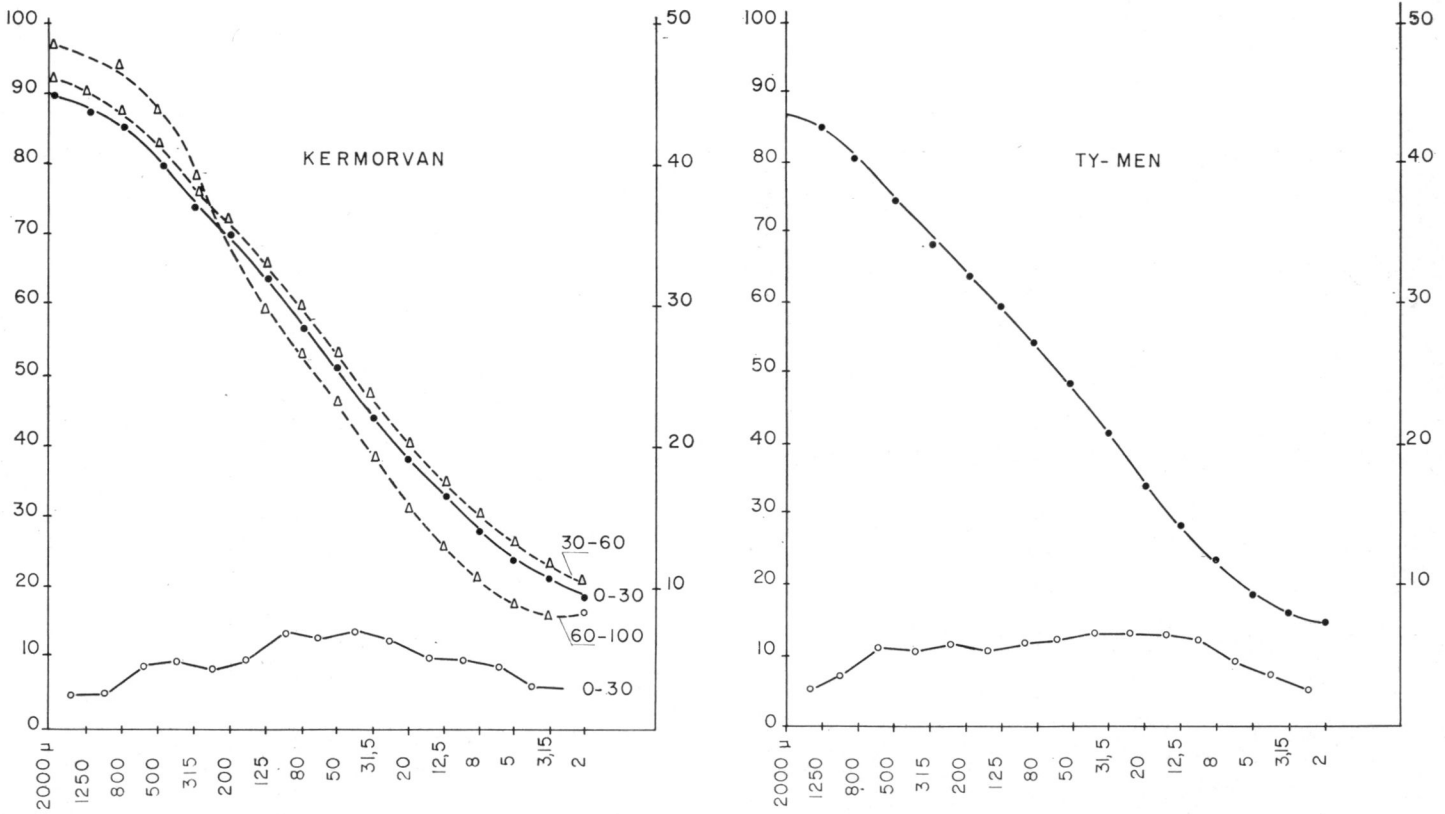


FIG. 6. — *Courbes granulométriques des sols kersantitiques*

d'amendements calcaires. Un chaulage est indispensable, l'expérience montre que, dans de telles conditions d'acidité, les cultures d'orge et de betteraves, en particulier, se développent très mal.

pH compris entre 5,5 et *5,9.*

22 p. 100 des parcelles. Ces dernières pourront supporter un léger chaulage.

pH égal ou supérieur à 6.

58 p. 100 des parcelles. Il faut noter que le pH dépasse rarement 6,5. L'application d'un nouveau chaulage risque de provoquer ou d'aggraver certains accidents de végétation : carences en manganèse et piétin-échaudage des céréales, carences en bore des betteraves et des rutabagas.

Il convient de remarquer que les terres ayant un pH inférieur à 5,9 se situent surtout au nord de Kerfeunteun, dans la zone granulitique et le plateau schisteux. En revanche, dans le sud, il existe une forte majorité de sols ayant un pH supérieur à 6 ; ces sols, situés à proximité de la zone urbaine, ont reçu, en plus, des doses élevées d'amendements calcaires courants (*maërl* et *trez*), de fortes quantités de coquilles d'huîtres provenant des ordures ménagères ; ces dernières ont, en effet, été très utilisées comme amendements humiques.

2. — *Acide phosphorique*

La fraction assimilable est extraite par l'acide citrique à 2 p. 100, selon DYER. Le dosage est ensuite réalisé par la méthode céruléomolybdique, dans les conditions que nous avons définies (DUVAL, 1962 et 1964).

La teneur de la couche arable des sols cultivés varie entre 0,050 et 0,300 p. 1 000 de P_2O_5. De nombreuses parcelles sont encore très pauvres, en effet, 41 p. 100 contiennent moins de 0,100 p. 1 000, elles devront recevoir d'importants apports d'engrais phosphatés pour être en mesure de fournir de bons rendements.

Dans 38 p. 100 des cas, la teneur en P_2O_5 est comprise entre 0,100 et 0,150 p. 1 000. Ces parcelles ont déjà reçu des engrais phosphatés mais les apports devront être supérieurs aux exportations car nous considérons que l'alimentation phosphatée des végétaux est optimale au-delà de 0,150 p. 1 000. Cette teneur atteinte, il suffira de compenser les exportations faites par les récoltes. Nous rencontrons seulement 21 p. 100 des parcelles ayant une teneur supérieure à 0,150 p. 1 000.

Nous avons fait quelques déterminations de phosphore total selon le procédé que nous décrivons par ailleurs (DUVAL, 1964). Dans la couche arable des sols de landes, nous trouvons de 1,0 à 1,5 p. 1 000 de P_2O_5 sur la granulite, la teneur varie entre 1,5 et 2,0 p. 1 000 sur les schistes et la kersantite. Les roches granulitiques contiennent d'ailleurs moins de phosphore (0,6 p. 1000 de P_2O_5) que les deux autres types (1 à 1,5 p. 1 000).

Une importante fraction de phosphore est liée à la matière organique, c'est une caractéristique des sols humifères de Bretagne (DUVAL, 1960). Cette fraction représente, dans les sols de landes, de 80 à 85 p. 100 du phosphore total. Dans les sols cultivés, la proportion de phosphore organique diminue, elle correspond à 50 ou 60 p. 100 du phosphore total. C'est à Kerfily, dans une parcelle du champ d'expériences de la

Station d'Agronomie, que nous avons noté le plus faible pourcentage : 40 p. 100, cette terre a reçu de bonnes doses d'engrais phosphatés, par contre, elle n'a pas eu de fumure organique au cours de la décennie précédant le prélèvement. Nous avons vérifié, en pots de végétation, que le chaulage contribue à la minéralisation du phosphore organique lors de la mise en culture des sols.

Remarques.

Dans les profils granulitiques, la fraction extraite par l'acide citrique augmente, d'une façon importante, avec la profondeur :

		P_2O_5 en p. 1000	*p*H
Ty Sanquer	0-40 cm	0,144	5,7
	40-80	0,248	5,4
	80-100	0,403	5,2
Pennarun	0-20	0,072	5,3
	20-60	0,288	5,2
Menfouès	0-60	0,116	4,7
	60-100	0,253	4,75

Nous obtenons des résultats qui varient dans le même sens en utilisant l'acide sulfurique normal. Mais l'analyse chimique de ces profils ne révèle pas de migration de fer. En revanche, dans les horizons inférieurs des profils schisteux et kersantitiques étudiés, la fraction extraite par l'acide citrique reste toujours très faible, elle n'est jamais supérieure à 0,050 p. 1 000.

3. — *Potasse*

Elle est extraite par l'acétate d'ammonium neutre, et, ensuite, elle est dosée au spectrophotomètre à flamme.

La teneur des sols varie entre 0,050 et 0,300 p. 1 000 de K_2O. Dans l'ensemble, les terres sont assez pauvres puisque 47 p. 100 des parcelles contiennent moins de 0,100 p. 1 000 ; 18 p. 100 ont une teneur comprise entre 0,100 et 0,150 p. 1 000. Enfin, 34 p. 100 contiennent plus de 0,150 p. 1 000 ; dans ce dernier cas, un régime d'entretien est suffisant.

A Kerfeunteun, une carence grave en potasse a été décelée et étudiée sur une culture de pommes de terre de sélection. (COPPENET et HÉLIAS, 1955).

L'analyse des eaux de drainage des cases lysimétriques de Kerfily montre que 20 à 25 kg de K_2O sont éliminés par hectare et par an. Rappelons que les cases ont une épaisseur d'un mètre, elles sont remplies d'une terre granulitique et elles sont bien pourvues en potasse. Cet élément est moins bien retenu que l'acide phosphorique puisque, dans les mêmes conditions, il n'est éliminé que 0,5 kg de P_2O_5 par hectare et par an.

4. — *Cuivre*

Le dosage du cuivre total dans les sols et les sous-sols, fait apparaître une nette différence entre les trois types géologiques :

Granulite	8,5	p.p.m. de Cu
Schistes micacés	31	—
Kersantite	46	—

Les trois essais, mis en place par la Station d'Agronomie, sur des parcelles granulitiques, à Kernugen, Kermenguy et Savardiry, ont démontré l'action positive des apports de cuivre. En particulier, à Kermenguy, dans une lande venant d'être défrichée, le rendement en grains d'un blé est passé de 0 à 15,6 q/ha. Nous avons même remarqué, à Savardiry, l'influence du cuivre d'une ligne électrique sur une culture de trèfle violet. Ce dernier n'a pu s'implanter normalement que sur une bande large de deux mètres et parallèle à la ligne. En revanche, sur les sols schisteux et kersantitiques, la teneur en cuivre a toujours permis la réussite des cultures d'orge, de blé, d'avoine et de trèfle.

Ces résultats sont en accord avec les études de M. COPPENET, qui a établi la relation existant entre la déficience cuprique et l'origine géologique des sols (COPPENET et CALVEZ, 1955).

Il existe, entre les sols schisteux et granulitiques, une différence de teneur en cuivre comparable à celle qui a été trouvée dans les sols des régions de Gourin (COPPENET et HÉLIAS, 1958) et de Lorient-Hennebont (COPPENET, 1962). La comparaison de ces différents résultats montre que les sols de Bretagne, les mieux pourvus en cuivre, sont formés sur kersantite.

5. — *Manganèse*

Nous avons décelé de graves carences en manganèse, sur les céréales, dans des parcelles granulitiques (Kermaner, Kermorvan, Kergariou, Kervouyec, Coatolier, Pargolier, Bécharles, Stang-Vian, Kermahonnet, Begarmenez-Huella, Ty-Ma-Fourman, Ty-Sanquer, Kervez), schisteuses (Ty-Nay, Kernazet, Coatanescop, Le Brieux, Parc-Poulic) et kersantitiques (Ty-Pont-Kerroué).

La carence en manganèse, consécutive à des apports exagérés d'amendements calcaires, se remarque sur des parcelles ayant un pH supérieur à 6, mais, rappelons que le pH des sols de Kerfeunteun dépasse rarement 6,5 ; dans le cas observé sur kersantite, il est exceptionnellement de 7,75. Nous constatons que les parcelles carencées se situent surtout dans la partie méridonale, c'est-à-dire dans celle qui a été la plus chaulée. En outre, la fréquence des carences est plus importante sur la granulite que sur les schistes micacés. Les sols granulitiques sont d'ailleurs moins riches en manganèse total et ils sont plus légers que les sols schisteux, or la carence est toujours plus grave sur un sol peu tassé. (COÏC et COPPENET, 1958). M. COPPENET a dosé le manganèse total dans des roches de Kerfeunteun ; la granulite contient 145 p.p.m. de Mn, les schistes micacés 455 p.p.m., la kersantite 1 100 p.p.m. (COPPENET, 1959). La kersantite est ainsi une des roches du Massif armoricain, les plus riches en manganèse.

6. — *Bore*

Au cours des prospections, effectuées pendant trois années successives, nous avons remarqué des symptômes de carence en bore sur des betteraves et des rutabagas ; même à Kerfily et à Ty-Pont-Kerroué, nous en avons observé sur du céleri. Environ 50 p. 100 des parcelles de betteraves examinées présentaient des symptômes (COPPENET, 1961).

Nous ne possédons pas de chiffres sur la teneur en bore des sols de Kerfeunteun, mais nous remarquons que la carence existe sur les trois zones géologiques, même, les deux cas les plus graves ont été repérés dans des parcelles schisteuses (Kernilis, Kerlédan). La carence est favorisée par le chaulage, les symptômes sont toujours plus graves à l'emplacement des tas d'amendements calcaires. Elle est éliminée en apportant au sol, au moins 12 jours avant le semis ou la plantation, 25 kg/ha de borate de soude.

7. — *Magnésie*

Elle est extraite par l'acétate d'ammonium et, après la destruction de la matière organique du filtrat, elle est dosée par la méthode colorimétrique au jaune titane.

Elle a été déterminée dans quelques profils appartenant aux trois types géologiques (elle est exprimée en mg de Mg par kg de terre fine) :

	Kersantite (Kermorvan)	Granulite (Keraliès)	Schiste (Kernilis)
0 — 25 cm	88	93	69
25 — 60 cm	130	46	18
60 — 100 cm	480	21	11

L'analyse de ces profils montre que la teneur en magnésie échangeable est élevée dans les sols kersantitiques, elle augmente nettement avec la profondeur. En revanche, elle est beaucoup plus faible dans les horizons inférieurs des sols granulitiques et schisteux.

La teneur en magnésie des couches arables est du même ordre que celles des sols de la région de Quimper, dont la teneur moyenne est de 80 mg de Mg par kg.

VII. — CONSÉQUENCES AGRONOMIQUES

La valeur agronomique des sols kersantitiques et schisteux est supérieure à celle des sols granulitiques. Les différences résultent des variations, d'une part, de certaines propriétés physiques : le relief, la profondeur, la texture, et, d'autre part, de la teneur du sol en cuivre et en manganèse.

Si l'évolution pédologique est un peu plus marquée dans les sols granulitiques,

elle ne constitue pas un obstacle à leur mise en valeur. D'ailleurs, en aucun cas, les phénomènes de lessivage et de podzolisation ne limitent les rendements.

Le relief des sols granulitiques est tourmenté, les pentes y sont souvent élevées, ce qui augmente les difficultés d'exploitation, alors que les sols schisteux et kersantitiques sont, en général, relativement plats ou de pente faible.

La profondeur du sol est satisfaisante sur les schistes et la kersantite mais elle est faible sur la granulite. Or, la profondeur joue un rôle important dans l'alimentation en eau et en éléments fertilisants des plantes.

A cause de la proportion élevée de cailloux, de graviers (la terre fine représente souvent moins de 80 p. 100 de la terre totale), de sable grossier et de matière organique, et étant donné la faible teneur en argile, les sols granulitiques manquent souvent de consistance, ils se tassent mal et ce caractère augmente leur susceptibilité à la carence en manganèse. En revanche, ils sont très filtrants et, de ce fait, ils peuvent être travaillés en toute saison. A cet égard, il convient de rappeler que les sols schisteux et surtout les sols kersantitiques se ressuient beaucoup moins vite car ils ont une proportion de terre fine supérieure à 90 p. 100 et une teneur plus élevée en argile, en outre, ils contiennent moins de sable grossier.

Au point de vue chimique, les sols granulitiques sont caractérisés par une pauvreté originelle en cuivre. Ce défaut a retardé leur mise en valeur. L'implantation des cultures de blé, d'orge, d'avoine et de trèfle s'y est révélée difficile, alors que sur les schistes et la kersantite, elle n'a posé aucun problème, ces roches étant bien pourvues en cuivre. Les essais mis en place et les efforts des vulgarisateurs ont contribué à réduire considérablement les surfaces touchées par la déficience cuprique. Le traitement consistant à apporter 30 kg/ha de sulfate de cuivre a été largement appliqué. Aussi, nous pouvons penser qu'il sera difficile, dans quelques années, de rencontrer des terres de culture carencées en cuivre, à Kerfeunteun.

Le problème est différent pour la carence en manganèse, celle-ci affecte les trois types de sol, cependant elle est plus fréquente dans les sols granulitiques. Dans de nombreuses parcelles, même en l'absence de nouveaux chaulages, les effets de la carence se manifesteront encore pendant longtemps ; aussi, les pulvérisations de solutions de sulfate de manganèse devront être renouvelées, à chaque culture de céréales, tant que les symptômes de déficience persisteront.

Certains problèmes de fertilisation sont communs aux trois types de sol : le chaulage, les fumures phosphatées et potassiques.

Il existe quelques parcelles où un chaulage est urgent, celles dont le pH est inférieur à 5,5, mais, elles ne représentent que le 1/5 des surfaces exploitées. Par contre, un apport d'amendements calcaires est à déconseiller dans les 2/3 des sols de Kerfeunteun, c'est-à-dire là où le pH est égal ou supérieur à 6, sinon nous risquons de provoquer ou d'aggraver, d'une part, les carences en manganèse et en bore, et, d'autre part, certaines maladies, telles que le piétin-échaudage des céréales et la gale commune de la pomme de terre.

Une particulière attention devra être apportée à la fumure phosphatée, en effet, de nombreux sols ne sont pas en mesure de donner des rendements convenables à cause de leur pauvreté en acide phosphorique. Près de la moitié des parcelles ont besoin d'une dose d'enrichissement élevée avant de limiter les apports d'engrais phosphatés aux exportations.

Les engrais potassiques ne seront jamais négligés car, dans la moitié des sols,

la teneur en potasse échangeable est faible. De plus, l'entraînement de la potasse par les eaux de drainage est assez important surtout dans les sols granulitiques.

L'analyse chimique guidera le praticien dans la détermination économique des fumures phosphatées et potassiques. Elle sera indispensable pour préciser les besoins éventuels en amendements calcaires ; des erreurs graves, en matière de chaulage, seront ainsi évitées.

En outre, il est recommandé d'apporter au sol 25 kg/ha de borate de soude avant la plantation des betteraves et des rutabagas.

Si la productivité potentielle des zones granulitiques est plus faible que celle des sols schisteux et kersantitiques, l'expérience montre, cependant, que l'utilisation de techniques rationnelles de fertilisation permet d'obtenir de bons résultats.

VIII. — CONCLUSIONS

Les sols de Kerfeunteun appartiennent à trois types géologiques : la granulite, les schistes micacés et la kersantite. Les deux premiers types constituent de nombreux terroirs du Finistère, aussi, la plupart des conclusions de cette étude peuvent être extrapolées au département.

La kersantite présente, à Kerfeunteun, une particularité : elle occupe une surface suffisamment importante pour permettre l'étude des sols formés sur cette roche qui est très rare et qui, ailleurs, est réduite à l'état de minces filons.

Au point de vue pédologique, les terres cultivées se classent dans le groupe des sols bruns acides. Malgré des conditions climatiques très favorables, l'analyse granulométrique ne met pas en évidence un entraînement de l'argile. Sous les landes et les bois, la nature de l'humus provoque une évolution plus accentuée ; en effet, nous rencontrons, sur les trois types géologiques, des sols bruns légèrement podzolisés. Exceptionnellement, dans une zone granulitique de superficie réduite, il existe un podzol humo-ferrugineux bien développé. C'est le premier podzol rencontré sur les formations granitiques de Bretagne.

Au point de vue physique, nous remarquons des différences entre les trois types de sol, elles sont traduites par les courbes granulométriques variables avec l'origine géologique. Nous notons, en particulier, une teneur faible en argile sur la granulite : 11 p. 100, elle est moyenne sur les schistes micacés : 15 p. 100, et elle est assez élevée sur la kersantite : 18 p. 100. Les sols granulitiques, qui ont une forte proportion de sable, sont filtrants et légers. Ce dernier caractère est accentué par le taux élevé de matière organique. Les sols schisteux et kersantitiques sont plus compacts mais ils ont l'avantage d'être plus profonds que les précédents.

Au point de vue chimique, la teneur en oligo-éléments permet de faire de nettes distinctions. La granulite est originellement pauvre en cuivre alors que les schistes micacés et surtout la kersantite sont bien pourvus en cet oligo-élément. La teneur en manganèse total varie dans le même sens. Il y a lieu de préciser que la kersantite est une des roches de Bretagne les plus riches en cuivre, en manganèse et en magnésium.

Au point de vue agronomique, les propriétés physiques et chimiques ont influé

sur la qualité des terroirs. Les potentialités culturales des sols schisteux et kersantitiques sont supérieures à celles des sols granulitiques. La mise en valeur de ces derniers a été, en particulier, ralentie par la déficience cuprique, elle a été gênée aussi par la carence en manganèse consécutive à un apport exagéré d'amendements calcaires. La carence en manganèse, qui se manifeste sur les trois types de sol, est, cependant, plus grave et plus fréquente sur les sols granulitiques. La carence en bore des betteraves et des rutabagas existe dans la moitié des parcelles visitées et elle semble indépendante de l'origine géologique du sol. Enfin, cette étude a révélé la nécessité d'un enrichissement en acide phosphorique et en potasse, dans de nombreuses fermes de Kerfeunteun.

Reçu pour publication en mai 1964.

SUMMARY

THE SOILS OF KERFEUNTEUN-QUIMPER

An attempt was made at establishing a correlation between the agricultural value and physical and chemical properties of soils within an area of 30 square kilometres.

The highly humiferous soils of Kerfeunteun belong to three geological types : granulite (granite, with a predominance of white mica), micaceous schists resulting from a metamorphosis by contact, and kersantite (diorite, very rich in black mica).

Granulite and schists abound in Brittany, but kersantite is very rare ; however, the exceptionally large extent of the vein of ore of Kerfeunteun permitted a study of soils formed on the latter rock.

From a pedological point of view, the cultivated soils belong to brown acid soils. In spite of the favourable climatic conditions, mechanical analyses do not indicate any leaching of clay in the lower horizons. Under heath and forest, the rather marked evolution may lead to slightly podzolized brown soils. In the granulite zone of small extent, a ferruginous humic podzol exceptionally occurs, this being the first podzol observed on granitic formations in Brittany.

Mechanical analyses made by the densimetric method allows a definition of each soil type by means of characteristic curves. The clay content amounts to 11 p. 100 on granulite, 15 p. 100 on micaceous schists, and 18 p. 100 on kersantite. Granulitic soils contain high proportions of sand, and are light and permeable ; the schist and kersantite soils are more compact and deeper than the granulitic soils are.

The copper and manganese contents vary according to the geological origin of the soils. Total Cu amounts to 8.5 p.p.m. in granulite, 31 p.p.m. in micaceous schists, and 46 p.p.m. in kersantite ; total Mn amounts to 145 p.p.m. in granulite, 455 p.p.m. in micaceous schists, and 1 100 p.p.m. in kersantite. Without application of copper, copper deficiency in cereals only occurs on granulitic soils, In plots of pH (H^2O) exceeding 6, manganese deficiency in cereals occurs, more often and to a greater extent in granulitic soils than on schist soils.

The agricultural value of soils depends on the levels of the trace elements Cu and Mn, and on physical properties such as depth and texture. The potential productivity of the soils shows the decreasing order : kersantite, micaceous schists and granulite.

ZUSAMMENFASSUNG

DIE BÖDEN VON KERFEUNTEUN-QUIMPER

Mit dieser Studie versuchten wir eine Relation zwischen Agrarwert und physikalischen sowie chemischen Eigenschaften der Böden einer dreissig qkm grossen Zone aufzuzeichnen.

Die sehr humosen Böden von Kerfeunteun gehören drei geologischen Typen an : Granulit

(Granit mit zwei Glimmer, von denen der weisse vorherrscht) ; Glimmerschiefer, die aus einem Kontaktmetamorphism herrühren ; Kersantit (an schwarzem Glimmer reicher Diorit).

Granulit und Schiefer sind in der Bretagne geläufig ; Kersantit hingegen äusserst selten ; die ausserordentlich grosse Fläche der Ader von Kerfeunteun erlaubte die auf diesem Gestein gebildeten Böden zu studieren.

Pedologisch gesehen gehören die bebauten Böden zur Gruppe der *sauren Braunerden*. Trotz klimatisch günstiger Bedingungen stellt die Körnungsanalyse kein Fortschwemmen des Tons in den unteren Horizonten fest. Unter Heide und Forst ist die Evolution ziemlich deutlich ; man begegnet hier leicht podsolisierten Braunerden. Ausnahmsweise gibt es in einer granulitischen Zone schwachen Ausmasses einen eisen-humosen Podsol, der erste, auf den granitischen Formationen der Bretagne beobachtete Podsol.

Durch Körnungsanalyse der Böden mittels densimetrischer Methode kann man jeden Bodentypus mittels charakteristischer Kurven bestimmen. Der Gehalt an Ton ist 11 p. 100 auf Granulit, 15 p. 100 auf Glimmerschiefer, 18 p. 100 auf Kersantit. Die granulitischen Böden enthalten einen grossen Anteil an Sand, sie sind filtrierend und leicht. Die Schiefer und Kersantitböden sind hingegen mehr verdichtet und tiefgründiger als die granulitischen.

Der Gehalt an Kupfer und Mangan ändert sich mit dem geologischen Ursprung. Granulit enthält 8,5 p.p.m. des Gesamtkupfers, Glimmerschiefer 31 p.p.m., Kersantit 46 p.p.m. An Gesamtmangan finden wir 145 p.p.m. im Granulit, 455 p.p.m. im Glimmerschiefer, 1 100 p.p.m. in Kersantit. Wird kein Kupfer gegeben, so leiden die Getreidearten nur auf granulitischem Boden an Kupfermangel. In den Parzellen mit pH-Wert über 6 gibt es Manganmangelkrankheiten auf Getreide, viel öfters und schwerer auf Granulit als auf Schiefer.

Der landwirtschaftliche Wert des Bodens hängt von seinem Gehalt an Spurenelementen ab : Kupfer, Mangan, und seinen physikalischen Eigenschaften : Tiefgründigkeit und Textur. Betr. Potentialertrag gliedert man die Böden in abnehmender Reihenfolge in Kersantit, Glimmerschiefer und Granulit.

РЕЗЮМЕ

Почвы Кэрфентена — Кемпэр.

Л. ДЮВАЛЬ. — Кемпэр.

В данной работе автор делает попытку установить соотношение между сельскохозяйственной ценностью и физико-химическими свойствами почвы занимающей зону в тридцать квадратных километров.

Гумусосодержащие почвы Кэрфентена принадлежат к трем геологическим типам : гранулит + гранит + два сорта слюды, с преобладанием белой, слюдяные сланцы — результат метаморфизма соприкосновения, и керсантит (диорит с преобладанием черной слюды).

Гранулит и сланцы часто встречаются в Бретани; керсантит, напротив очень редок; однако, исключительные размеры жилы Кэрфентена позволили изучить почвы сформировавшиеся под этой породой.

С точки зрения педологической, обработанные почвы принадлежат к группе *кислых буроземов*. Несмотря на благоприятные климатические условия, гранулометрический анализ не показал увлечения глины в нижние горизонты. Под ландами и лесом наблюдается четкая эволюция, и здесь встречаются легкие подзольные буроземы. В гранулитной зоне небольших размеров, существует, в виде исключения гумусо-железистый подзоль, первый подзоль наблюдающийся на гранитических образованиях Бретани.

Гранулометрический анализ почв произведенный при помощи денсиметрического метода, позволил вывести характерные для каждого сорта почвы кривые. Гранулиты содержат 11 % глины, слюдяные сланцы — 15 %, керсантит — 18 %. Почвы гранулитного происхождения содержат крупные количества песка, они легки и водопроницаемы. Сланцевые и керсантитовые почвы более компактны и более глубоки.

Содержание меди и марганца в почве — зависит от ее геологического происхождения. Гранулит содержит 8,5 мг/кг общей меди, слюдяные сланцы — 31 мг/кг, и керсантит — 46 мг/кг. Общего марганца в гранулите — 145 мг/кг, 455 мг/кг в слюдяных сланцах, и 1100 мг/кг в керсантите. Без внесения медных удобрений злаковые страдают от медного голодания только на почвах гранулитного происхождения. На делянках с pH (H_2O) превышающим 6, злаковые страдают от марганцевого голодания, более часто встречающегося и более тяжело переносимого ими на почвах гранулитных, чем на почвах сланцевых.

Сельскохозяйственная ценность почвы зависит от содержания в ней микроэлементов (медь, марганец) и от ее физических свойств : глубина, механический состав. Классификация этих почв в порядке уменьшения их сельскохозяйственной ценности, может быть проведена следующим образом : керсантит, слюдяные сланцы, гранулит.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Coïc Y., Coppenet M., 1958. Sur la carence en manganèse des céréales dans les sols humifères de Bretagne. *Ann. agron.*, Suppl. II, 111-138.

Coppenet M., Calvez J., 1955. Sur l'origine des carences en cuivre des sols de Bretagne. *C. R. Acad. Sci.*, 1068-1070.

Coppenet M., Helias M., 1955. Observations sur un cas de carence en potasse de la pomme de terre. *Ann. agron.*, **5**, 826-828.

Coppenet M., Helias M., 1958. Les sols de la région de Gourin (Morbihan). *Ann. agron.*, **2**, 217-255.

Coppenet M., 1959. Le manganèse dans les sols de Bretagne et ses relations avec la croissance des végétaux. *Ann. agron.*, **2**, 155-218.

Coppenet M., 1961. Sur la fréquence de la carence en bore de la betterave. *Trav. Stat. agron. INRA.*, 18-20 R.

Coppenet M., 1962. Les sols de la région Lorient-Hennebont, Belle-Ile-en-Mer et Groix. *Ann. agron.*, **13**, 65-88.

Duval L., 1960. Importance du phosphore organique dans les sols de Bretagne. Valeurs des rapports C/P et N/P. *Trav. Stat. agron. INRA*, 3-4 R.

Duval L., 1962. Dosage céruléomolybdique de l'acide phosphorique dans les sols, les végétaux et les engrais. *Ann. agron.*, **13**, 469-482.

Duval L., 1962. Sur les caractéristiques pédologiques et agronomiques des sols gréseux du nord de la Mayenne. *Bull. Soc. Mayenne-Sci.* 66-82.

Duval L., 1963. Application de la méthode densimétrique aux sols de Bretagne. *Ann. agron.*, **14**, 219-226.

Duval L., 1964. Le dosage céruléomolybdique de l'acide phosphorique. Conditions de validité. Application à la détermination du phosphore total des sols. *Science du Sol*, **2**, 53-68.

Gaussen H., 1963. Les cartes bioclimatiques de la végétation. Principes directeurs et emploi de la couleur. *Science du sol*, **1**, 117-130.

Guitian-Ojea F., Coppenet M., 1963. Étude des principaux types de sols de Bretagne. *Ann. agron.*, **14**, 195-218.

Mériaux S., 1954 *a*. Contribution à l'étude de l'analyse granulométrique. *Ann. agron.*, **1**, 5-59, 149-205.

Mériaux S., 1954 *b*. Étude de quelques sols caractéristiques de la région de Dijon. *Ann. agron.*, **6**, 985-993.

Mériaux S., 1957. L'analyse granulométrique par densimétrie. *Bull. Ass. Fr. Et. Sol.*, 928-941.

Ann. agron., 1964, **15** (5), 583-589.

NOTE ANALYTIQUE

REMARQUES SUR LE DOSAGE COMPLEXOMÉTRIQUE DU CALCIUM ET DU MAGNÉSIUM DANS LES EXTRAITS VÉGÉTAUX AVEC PRÉCIPITATION PRÉALABLE DES PHOSPHATES PAR L'OXYCHLORURE DE ZIRCONIUM

F. LEMAIRE

Institut national de la Recherche agronomique,
Chaire de Chimie et de Science du Sol
de l'École nationale supérieure d'Horticulture
Versailles (Seine-et-Oise)

SOMMAIRE

La difficulté de l'appréciation du virage dans le dosage complexométrique du Ca et Mg disparaît par l'emploi de l'oxychlorure de zirconium pour précipiter les ions orthophosphoriques des extraits nitriques de végétaux, si certaines conditions de pH sont respectées. La méthode proposée permet d'effectuer plus rapidement des dosages en série par l'emploi d'une solution tampon de pH 4,0.

Le dosage complexométrique du calcium et du magnésium dans les extraits végétaux a toujours présenté des difficultés car, comme l'ont montré SCHWARZENBACH (1954), DERDERIAN (1961) et GROSMAN (1962), la présence de l'ion orthophosphorique est responsable du manque de précision dans l'appréciation du virage.

Le mode opératoire décrit par GROSMAN est intéressant et permet d'obtenir des dosages précis de calcium. Pourtant l'inconvénient majeur est l'obligation de contrôler, à l'aide du pHmètre, le pH final de chaque échantillon à doser, inconvénient particulièrement net lors d'analyses en série. D'autre part, le procédé manque de précision si l'on remplace la centrifugation par la filtration.

Nous avons donc mis au point un mode opératoire permettant de pallier les inconvénients précités :

— en utilisant une solution M/5 de phtalate acide de potassium (40,825 g /litre), il n'est plus nécessaire de contrôler le pH final.

— en montant au cours du dosage jusqu'à pH 8, la méthode reste valable même en utilisant la filtration.

MATÉRIEL ET TECHNIQUES

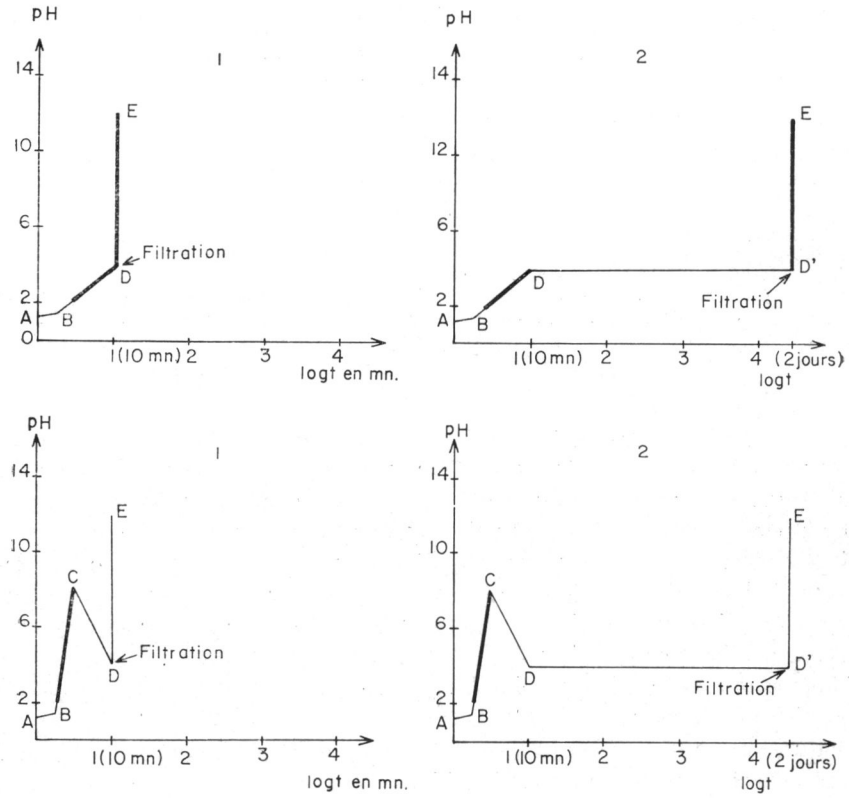
— dans un ballon jaugé de 50 cm^3, mettre :
20 cc d'extrait nitrique du végétal à analyser,
5 cc d'oxychlorure de zirconium à 2 p. 100 (pond.),

x cc potasse N,
20 cc solution de phtalate acide de potassium (40, 825 g/l).
— compléter à 50 cc par eau distillée,
— centrifuger ou filtrer,
— prélever 20 cc pour doser le calcium et 20 cc pour le magnésium suivant le mode opératoire décrit par MAZOYER (1954).

Le volume x de potasse N ajouté est mesuré en opérant au pHmètre sur quelques échantillons au début de la série à analyser afin d'aboutir jusqu'à pH compris entre 7 et 8. D'après nos observations sur la vitesse de filtration en fonction du pH intermédiaire, nous allons jusqu'à pH compris entre 7 et 8, ce qui est en accord avec DERDERIAN (1961) qui indique qu'à pH 6,5, les phosphates, les cations lourds et le zirconium excédentaire subissent une précipitation totale. Nous revenons à pH 4, car GROSMAN (1962) a montré qu'à ce pH, le calcium était retrouvé intégralement.

Comparaison des deux techniques

On peut schématiser les deux techniques de la manière suivante :



Représentation schématique des deux techniques

A = Solution initiale
B = Solution initiale + $ZrOCl_2$
C = Solution initiale + $ZrOCl_2$ + x cc KOH
D = Solution initiale + $ZrOCl_2$ + x cc KOH + 20 cc $C_6H_5O_4K$ (trajet CD)
E = Solution initiale + $ZrOCl_2$ + x cc KOH + 20 cc $C_2H_5O_4K$(trajet CD) + Murexide + NaOH 2,5 N + Versénate
D = Solution initiale + $ZrOCl_2$ + NH_4OH 1/10 vol. (trajet BD)
E = Solution initiale + $ZrOCl_2$ + NH_4OH 1/10 vol. + Murexide + NaOH 2,5 N + Versénate
Trait épais = Zone de formation des précipités.

TABLEAU I

N° échantillon	Temps écoulé entre précipitation et filtration	Méthode employée	Durée de la filtration	CaO % M.S. 105°C	Moyenne	MgO % M.S. 105°C	Moyenne	Observations lors du dosage	CaO % M.S. 105°C oxalate	MgO % M.S. 105°C par différence entre la somme Ca + Mg et Ca oxalate
3	Cas 1 10 mn	trajet ABD	4 h	1,58 1,58 1,79	1,65	0,554 0,568 0,466	0,529	précipité	1,76	0,353
		trajet ABCD	15 mn	1,82 1,81 1,82	1,82	0,345 0,327 0,351	0,341	aucun précipité		
	Cas 2 2 jours	trajet ABDD′	4 h	1,92 1,25 1,45	1,54	0,329 0,800 0,636	0,588	précipité important	1,76	0,353
		trajet ABCDD′	15 mn	1,80 1,84 1,87	1,83	0,365 0,382 0,329	0,358	aucun précipité		
4	Cas 1 10 mn	trajet ABD	4 h	1,42 1,12 1,18	1,24	0,403 0,526 0,538	0,489	précipité important	1,32	0,385
		trajet ABCD	15 mn	1,42 1,36 1,33	1,37	0,376 0,386 0,395	0,385	aucun précipité		
	Cas 2 2 jours	trajet ABDD′	4 h	1,34 0,83 0,76	0,97	0,544 0,772 0,788	0,761	précipité important	1,32	0,385
		trajet ABCDD′	15 mn	1,40 1,38 1,35	1,37	0,392 0,363 0,353	0,369	aucun précipité		

Les trajets ABD et ABDD′ correspondent à la technique GROSMAN (1962).
Les trajets ABCD et ABCDD′ correspondent à la technique proposée.
Du point de vue strictement théorique, les parcours ABD et ABCD d'une part et ABDD′ et ABCDD′ d'autre part devraient donner les mêmes résultats. Mais les chiffres ci-contre (tableau 1) ne sont pas en accord.
Il ressort du tableau 1 que :

Dosage du Ca.

— dans tous les cas avec le trajet ABD et ABDD′, on aboutit toujours à un précipité qui se forme après filtration, altérant le point de virage et donc la précision du dosage (résultats peu groupés et erreur par défaut de 10-15 p.100),
— dans les cas avec le trajet ABCD et ABCDD′, aucun précipité ne se forme lors du dosage et la précision est bonne (erreur par excès 3 p.100, résultats groupés et donc reproductibles),
— la durée d'attente entre la précipitation et la filtration n'affecte pas les résultats avec le trajet ABCD et ABCDD′, ce qui n'est pas le cas pour les autres trajets.

Dosage du Mg.

— dans tous les cas avec le trajet ABD et ABDD′, les taux trouvés de Mg sont aberrants (erreur par excès de 60 p.100).
— dans tous les cas avec le trajet ABCD et ABCDD′, les taux trouvés de Mg sont acceptables (erreur par défaut de 2-4 p. 100).

Remarques.

— comme le montre le tableau 2, le dosage du Ca à l'oxalate en solution pure donne des résultats inférieurs de 3 p.100 à la quantité réelle de Ca introduit, de sorte que l'excès de 3 p. 100 de la méthode proposée s'explique.

TABLEAU 2

Nombre de mg de Ca introduit	Nombre de mg de Ca retrouvé par oxalate	Nombre de mg de Ca retrouvé par la méthode préconisée
6	5,90	6,02

— Le fait de laisser mûrir le précipité ne permet pas d'éliminer l'excès de $ZrOCl_2$ de sorte qu'un nouveau précipité apparaît lors de l'adjonction de NaOH 2,5 N pour le dosage proprement dit de Ca (trajet ABDD′E) alors que le passage momentané à pH 8 provoque la précipitation des corps gênants et de l'excès de $ZrOCl_2$; le précipité est cristallin et la filtration est rapide (tabl. 1) et lors de la remontée à pH 12 aucun précipité n'apparaît.

RÉSULTATS OBTENUS PAR LA MÉTHODE PROPOSÉE

a) En solution pure contenant un taux de P_2O_5 de 0,7 % (grav.), (tableau 3), nous utilisons de la potasse N de manière à opérer en solution homoionique avec le phtalate acide de K de préférence à une solution d'ammoniaque dilué 10 p. 100 (vol.) pour atteindre le pH intermédiaire (7 à 8).

Les échantillons 3-4-5 et 13-14-15 n'ont pas été contrôlés au pH mètre mais

TABLEAU 3

N°	pH initial	pH intermédiaire	pH final	cc NH_4OH 1/10	cc KOH N	Ca mg retrouvé	Ca mg introduit	Mg mg retrouvé	Mg mg introduit
1	1	7,7	4,15	7,5		4,91	5	1,06	1
2	1	7,1	4,05	7,5		4,94	5	1,09	1
3				7,5		5,03	5	1,03	1
4				7,5		4,98	5	1,06	1
5				7,5		5,01	5	1,05	1
Moyenne						4,97	5	1,05	1
11	0,95	8,05	4,05		7,6	5,03	5	0,99	1
12	1	8,40	4,05		7,7	4,94	5	1,05	1
13					7,6	5,03	5	0,99	1
14					7,6	5,03	5	1,02	1
15					7,6	5,03	5	1,02	1
Moyenne						5,01	5	1,01	1

TABLEAU 4

N° échantillon	CaO % MS 105 °		MgO % MS 105 °	
	a	*b*	*c*	*d*
29	1,32	1,32	0,41	0,42
30	1,24	1,25	0,43	0,43
31	1,51	1,42	0,36	0,42
32	1,20	1,25	0,47	0,43
33 *a*	1,19	1,16	0,41	0,42
33 *b*	1,38	1,37	0,45	0,45
34 *a*	1,35	1,27	0,45	0,48
34 *b*	1,36	1,39	0,44	0,43
35 *a*	1,28	1,26	0,38	0,40
35 *b*	1,33	1,33	0,39	0,41
36 *a*	0,98	1,05	0,39	0,36
36 *b*	1,10	1,08	0,32	0,34
37 *a*	1,35	1,34	0,48	0,48
37 *b*	1,24	1,29	0,45	0,42
38 *a*	1,42	1,45	0,49	0,49
38 *b*	1,46	1,47	0,51	0,50

ont été traités avec les mêmes quantités d'ammoniaque (10 p.100 vol.) ou de potasse N et de phtalate acide de potassium que celles trouvées pour 1-2 et 11-12.

b) Sur extraits nitriques (1) de cendres de végétaux (tableau 4).

Les chiffres de la colonne *a* indiquent ceux obtenus pour CaO par la méthode préconisée.

Les chiffres de la colonne *b* indiquent ceux obtenus pour CaO par la méthode à l'oxalate de calcium.

Les chiffres de la colonne *c* indiquent ceux obtenus pour MgO par différence entre les chiffres obtenus pour CaO et ceux obtenus pour la somme (CaO + MgO) par la méthode préconisée.

Les chiffres de la colonne *d* indiquent ceux obtenus pour MgO par différence entre les chiffres obtenus pour CaO par l'oxalate et ceux obtenus pour la somme (CaO + MgO) par la méthode complexométrique habituelle.

Reçu pour publication en juillet 1964.

SUMMARY

REMARKS ON THE COMPLEXOMETRIC DETERMINATION OF CALCIUM AND MAGNESIUM IN PLANT EXTRACTS BY MEANS OF PRECEDING PRECIPITATION OF PHOSPHATES WITH ZIRCONIUM OXYCHLORIDE

In the complexometric determination of Ca and Mg in plant ash, the technique applied involved the precipitation of orthophosphate ions by additions of Zirconium Oxychloride at pH 4. Certain inconveniences in serial analyses involved the time needed for filtration and the use of a pH meter for each sample. A technique for a more rapid operation in serial analyses is proposed, using a buffer solution of pH 4 and achieving a complete precipitation of orthophosphate ions, heavy metals and excess Zirconium.

ZUSAMMENFASSUNG

BEMERKUNGEN ZUR KOMPLEXOMETRISCHEN DOSIERUNG DES KALZIUMS UND DES MAGNESIUMS IN PFLANZENEXTRAKTEN UNTER VORHERGEHENDER FÄLLUNG DER PHOSPHATE DURCH ZIRKONIUM-OXYCHLORID

Der Verfasser benützt in der komplexometrischen Dosierung des Ca und Mg in Pflanzenasche das Verfahren, in welchen die orthophosphorsauren Ionen durch Beifügung von Zirkoniumoxychlorid bei einem pH-Wert von 4 gefällt werden. Er stellt einige Nachteille im Verlauf der Dosierung bei Serienuntersuchungen fest : Dauer der Filtration und Anwendung des pH-Meters für jede Probe Er schlägt vor, eine Pufferlösung zu verwenden (pH = 4) damit die Seriendosierungen schneller vonstatten gehen, und um eine vollständige Fällung der orthophosphorsauren Ionen, der schweren Kationen und des überschüssigen Zirkoniums zu erhalten.

(1) *Remarque :*

Les extraits nitriques de cendres de végétaux (feuilles de pommiers) ont été obtenus de la manière suivante : calcination à 500°C de 1 g de matière séchée à l'air, dissolution des cendres dans 10 cc NO_3 H 10 % (vol.) et compléter à 100 cc par eau distillée. La teneur en P_2O_5 est d'environ 0,8 % MS 105°.

РЕЗЮМЕ

Заметки по поводу комплексометрического анализа кальция и магния в растительных вытяжках с предшествующим осаждением фосфатов при помощи хлорокиси циркония.

Ф. ЛЕМЭР.

Автор применил способ осаждения ионов ортофосфата, прибавляя при pH-4 хлорокись Циркония, при комплексометрическом дозаже Кальция и Магния. Констатировав некоторые недостатки дозажей при серийных анализах : длительность фильтрования, необходимость применения pH-метра для каждой пробы, он предлагает в данной статье, новый оперативный способ увеличивающий быстроту проведения серийных анализов, с применением буферного раствора pH-4 и полным осаждением ионов ортофосфата, тяжелых катионов и излишка Циркония.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

DERDERIAN M. D., 1961. Determination of calcium and magnesium in plant material with EDTA. *Anal. Chem.*, **33**, 1796-1798.

GROSMAN R., 1962. Élimination de l'acide phosphorique pour le dosage complexométrique du calcium des plantes. *Ann. agron.*, **13**, 3, 255-260.

MAZOYER R., 1954. Possibilités d'emploi du versénate pour le dosage du Calcium et du Magnésium échangeables dans les extraits de sol. *Ann. agron.* **6**, 1009-1016.

SCHWARZENBACH G., 1957. *Die komplexometrische Titration*. Die chemische Analyse 45, 65, Enker Verlag Stuttgart.

Ann. agron., 1964, **15** (5), 591-594.

CHRONIQUE DES LIVRES

REESE (E. T.). — ADVANCES IN ENZYMIC HYDROLYSIS OF CELLULOSE AND RELATED MATERIALS (Progrès dans l'hydrolyse enzymatique de la cellulose et des substances apparentées.) — Oxford, London, New York, Paris, Pergamon Press, 290 p., 1960.

Cet ouvrage est le compte-rendu d'un symposium qui s'est tenu en mars 1962 sous les auspices de la Société Américaine de Chimie et du Bureau des Recherches de l'Armée Américaine afin de faire le point sur les problèmes de l'hydrolyse enzymatique de la cellulose. Il comporte les mises au point suivantes :

COWLING E. B. — Caractéristiques structurales de la cellulose influençant sa sensibilité à l'hydrolyse enzymatique.
SELBY K. — L'effet des enzymes cellulolytiques sur certaines propriétés des fibres de coton.
WHITAKER D. R. — Critères de caractérisation des celluloses.
HALLIWELL. G. — Mesure de la cellulose et des facteurs influençant son activité.
HASHIMOTO Y. et NISIZAWA K. — Purification de la cellulose et des enzymes apparentés.
MANDELS M. et REESE E. T. — Inhibition des cellulases et des beta-glucosidases.
KING N. W. — Dégradation de la liaison terminale de la cellulose.
NISIZAWA K., HASHIMOTO Y. et SHIBATA Y. — Spécificité de quelques cellulases du type « Random ».
REESE E. T. et MANDELS M. — Hydrolyse enzymatique des beta-glucanes.
TOYAMA N. — Dégradation des denrées alimentaires par la cellulase et les enzymes apparentés.
UNDERKOFLER L. A. — Applications des cellulases.

Ces exposés sont suivis de discussions, et d'une importante bibliographie (670 références), portant sur les années 1950 à 1961.

TURRILL (W. B.). — VISTAS IN BOTANY. Vol. III. Recent research in plant physiology. — Oxford, London, Pergamon Press, 316 p., 1963.

Le 3e tome de cette série consacrée à la botanique, fait le point actuel des connaissances sur quelques problèmes de physiologie végétale.

Il contient les mises au point suivantes :

RANSON S. L. et THOMAS M. — Action des enzymes dans le métabolisme végétal.
WHITTINGHAM C. P. — La photosynthèse.
HESLOP-HARRISON J. — Les substances de croissance.
WAREING P. F. — La germination des graines.
BALL N. G. — Les tropismes végétaux.
PRESTON R. D. — Biophysique de la structure de la membrane cellulaire et du développement cellulaire.

Des index des auteurs et des matières facilitent l'usage de cet ouvrage qui est susceptible d'intéresser chercheurs et étudiants.

BIBLIOGRAPHY OF SOIL SCIENCES, FERTILIZER AND GENERAL AGRONOMY, 1959-1962. Harpenden (England), Commonwealth of Bureau Soils, 875 p., 1963.

Régulièrement publiée tous les 3 ans par le Commonwealth Bureau of Soils d'Harpenden, cette bibliographie constitue un instrument de travail précieux.

Le présent volume constitue le 10e de la série ; il signale quelque 15 000 publications parues de 1959 à 1962 sur la science du sol, les relations sol-plante et la fertilisation, dans environ 1 500 périodiques.

La classification utilisée est une classification décimale adoptée, pour ses propres besoins, par le Commonwealth Bureau of Soils.

Un index auteurs et un index matières facilitent l'utilisation de cette bibliographie.

POTASSIUM SYMPOSIUM 1962. — LA FUMURE POTASSIQUE DANS LES CONDIONS MÉDITERRANÉENNES. Comptes rendus du VIIe Congrès de l'Institut International de la Potasse, 1962, Athènes. Berne, Institut International de la Potasse, 632 p., 1963.

Ces comptes rendus groupent les 17 rapports présentés au cours de cinq séances de travail, suivis de résumés en anglais, allemand, français, espagnol.

Séance d'ouverture :

CHRISTODOULOU N. E. — Aperçu général sur l'agriculture en Grèce.
GATACOUZINOS D. S. — Les sols grecs et leurs besoins en matières fertilisantes.
KALOVOULOS J. M. et PAXINOS S. A. — Characteristics of some alluvial soils of Northern Greece.
ROUSSOPOULOS N. C. — Sur l'utilisation économique optimale des engrais.

Deuxième séance : Écologie de l'agriculture méditerranéenne.

RONCALI G. — The climate of the Mediterranean.
KUBIENA W. — Die Boden des Mediterraen Raumes.
HAGAN R. M. — Plant growth under mediterranean climatic conditions as influenced by water supplies.
HAGIN J. et FEIGENBAUM S. — Estimation of available potassium reserves in soils.

Troisième séance : Le potassium et les sols méditerranéens.

BARBIER G. — La dynamique du potassium dans le sol.
AYERS A. D. — The improvement of saline and sodic soils.
ARMON I. — Fertilizer use under irrigation.
DROUINEAU G. — Le problème des interactions N-K et les conditions méditerranéennes.
LACHOVER D. et ARMON I. — The effect of long-tern potassium experiment in yield and quality of potatoes as a third crop in rotation.

Quatrième séance : Le potassium et les cultures méditerranéennes.

GONZALEZ-SICILIA E. — La fumure des agrumes.
MORANI V. — La fumure des plantes fourragères.
BAR-AKIVA A., PORATH A. et FEIDENBAUM S. — Leaf and soil analysis for the evaluation of potassium requirements of citrus trees.
BAROCCIO A. — Phénomènes de synergisme molybdène-potassium dans la nutrition potassique des plantes.
DOVRAT A. — Potassium deficiency as a result of increased nitrogen fertilization in irrigated pastures.
IONESCU-SIESTI G. H. — Utilisation des engrais potassiques dans l'agriculture de la République Populaire Roumaine.
DEMETRIADES S. D. et GAVALAS N. A. — La carence potassique de l'olivier en Grèce.
NIKOLIC S. JELENIC Dj. et PANTOVIC M. — Le potassium dans les principaux types de sols en Yougoslavie.

Cinquième séance : Le potassium et les cultures méditerranéennes.

AUDIDIER L. — La fumure de la vigne et des vergers.
CHRISTIDIS B. G. — Commercial fertilizers for cotton.
SANCHEZ-MONGE E. — Corn manuring under mediterranean conditions.
BORASIO L. — La fumure du riz en Italie et dans les pays méditerranéens.
BUCHMANN E. — La fumure de l'olivier.

POTASSIUM IN RELATION TO GRASSLAND PRODUCTION. Proceedings of the first Regional Conference of International Potash Institute, Wexford (Ireland), 1963. Berne, International Potash Institute the tute, 173 p., 1963.

Ces comptes rendus groupent les 16 rapports présentés au cours de cette Conférence, par des spécialistes de différents pays du Nord de l'Europe sur le potassium dans les sols de prairies, son mode d'action sur la plante et son influence sur la composition botanique et chimique des plantes fourragères.

MORGAN (R. F.). — ENVIRONMENTAL BIOLOGY, volume I, Pergamon Press, 1963, 238 p.

Cet ouvrage est un manuel d'enseignement destiné à des étudiants débutants qui désirent se spécialiser dans les sciences biologiques. Il constitue une initiation aux méthodes et procédés d'ob-

servation de la vie environnante. Il essaie de montrer aux étudiants comment observer ce qui se passe dans différents milieux biologiques, d'exercer leur faculté d'observation, de l'orienter, et de l'entraîner au raisonnement scientifique. Les leçons se succèdent et se compliquent progressivement. Les notions théoriques ne servent qu'à expliquer et préparer les travaux pratiques qui constituent l'essentiel de ce livre. Tous les milieux sont observés : sol, eau, air ; et analysés en fonction de la vie dont ils sont peuplés. De nombreuses illustrations facilitent la compréhension des leçons.

R. B.

LA POLLUTION DE L'AIR. — Genève, Organisation Mondiale de la Santé. — Séries de Monographie nº 46, 1963. — 458 p., (Masson et Cie, distributeurs pour la France).

La présente monographie réunit, à l'intention des services publics et en particulier des services de santé publique qui ont à prendre des dispositions protectrices, un ensemble d'informations sur plusieurs aspects de la pollution de l'air. Afin de ne présenter que des textes qui reflètent fidèlement les tendances mondiales de la recherche sur la pollution de l'air, les divers chapitres ont été soumis à un comité d'experts dont cinq membres avaient contribué à la rédaction de la monographie.

— Historique de la pollution atmosphérique (E. C. HALLIDAY).
— Définition du problème que pose la pollution de l'air (Louis C. MCCABE).
— Météorologie et pollution de l'air (Harry WEXLER).
— Méthodes et instruments d'échantillonnage et d'analyse dans l'étude de la pollution de l'air (F. CAMBI).
— Quelques aspects de la nature physique et chimique de la pollution atmosphérique (Morris KATZ).
— Les effets de la pollution de l'air sur la santé de l'homme (Harry H. EIMANN).
— Les effets de la pollution de l'air sur les animaux (E. J. CATCOTT).
— Les effets de la pollution de l'air sur les plantes (Moyer D. THOMAS).
— Les effets de la pollution de l'air (aspects économiques et sociaux) (E. LECLERC).
— La lutte contre la pollution de l'air par le choix des emplacements et par le zonage (J. R. TAYLOR, A. HASEGAWA et Leslie A. CHAMBERS).
— La lutte contre la pollution de l'air par l'installation d'appareils et l'amélioration des méthodes industrielles (Andrew H. ROSE, Jr., DAVID G. STEPHAN et Robert L. STENBURG).
— Le choix et l'utilisation des combustibles (K. BARKER et W. A. MACFARIANE).
— La législation concernant la pollution de l'air : les normes et leur mise en application (Albert PARKER).
— La pollution radioactive de l'atmosphère (H. P. JAMMET).

Un index complète utilement cette monographie.

(Analyse de l'Éditeur.)

QUINZAINE DES SCIENCES NUCLÉAIRES, Montpellier, mars-avril 1962. — Utilisation de l'Énergie nucléaire. — La filtration — Irradiation naturelle et irradiation artificielle de l'homme. — Paris, Masson, 2 vol., 646 p., 1963.

Ces deux volumes ont été publiés à la suite de la quinzaine des Sciences nucléaires de Montpellier en 1962. Cinquante personnalités ont apporté leur collaboration à leur rédaction. Le premier volume constitue une revue actuelle et très complète des différentes possibilités offertes par les rayonnements ionisants :

— applications agronomiques des techniques nucléaires.
— utilisations industrielles des radioéléments et incidences de ces techniques nouvelles sur l'évolution de l'industrie classique et sur la production d'énergie.
— emploi des isotopes radioactifs dans la recherche médicale et pharmacologique.

La duexième partie de ce volume est consacrée aux problèmes soulevés par les effets des rayonnements ionisants sur les organismes vivants et en particulier sur l'homme.

Le deuxième volume est constitué par les Actes du Colloque scientifique qui s'est tenu à Montpellier du 5 au 7 avril 1962 et qui avait pour ambition de dresser pour la première fois un bilan général de l'irradiation naturelle et de l'irradiation artificielle de l'homme.

(Analyse de l'Éditeur.)

SALISBURY (F. B.). — THE FLOWERING PROCESS. Oxford, London, etc. Pergamon Press. Collection « International series of monographs on pure and applied biology », Vol. IV ; 234 p., 1963.

Ce livre, destiné surtout aux étudiants et aux jeunes chercheurs, est une mise au point des travaux récents sur le déterminisme de la floraison. Un chapitre est consacré à la vernalisation, mais

c'est surtout le photopériodisme qui est envisagé et plus particulièrement l'ensemble des travaux rédigés avec le *Xanthicum* (plante de jour court).

Les points étudiés de manière plus approfondie sont : le système pigmentaire, le mécanisme de « mesure du temps », l'hormone florigène hypothétique.

Une tentative originale de classification des plantes en un grand nombre de catégories suivant leur comportement à l'égard de la photopériode et de la température, termine le livre.

J. M.

JAVILLIER M., POLONOVSKI M., FLORKIN M., BOULANGER P., LEMOIGNE M., ROCHE J., WURMSER R. — TRAITÉ DE BIOCHIMIE GÉNÉRALE. Tome II. Les agents des synthèses et des dégradations biochimiques. Fascicule 2. Les enzymes. — Paris, Masson, 754 p., 1963.

Le traité de Biochimie Générale est un ouvrage de référence destiné à la fois au biochimiste et au non-spécialiste. A la suite du tome I, consacré à l'étude des constituants plastiques de la matière vivante, le tome II comporte celle des « biocatalyseurs » au sens large, c'est-à-dire l'étude des molécules biochimiques envisagées sur le plan fonctionnel.

Ce fascicule 2 est entièrement réservé aux enzymes : Dans une première partie, les auteurs présentent la chimie générale des enzymes : nature protéinique des enzymes, moyens d'étude de leur structure et de leur mode d'action, propriétés de leur « site actif », influence des facteurs physiques et chimiques sur l'enzyme, cinétique et thermodynamique de la réaction enzymatique, influence des facteurs physiques sur la cinétique, inhibiteurs des réactions. Une étude de la cinétique hétérogène et de son rôle dans les réactions de la matière vivante complète ce tableau d'enzymologie générale.

La seconde partie est consacrée à l'étude des principaux enzymes connus, classés selon les réactions catalysées. Dans chaque chapitre on trouve l'étude générale de la classe d'enzymes considérée, et des monographies portant sur les principaux d'entre eux. Un index des matières et un index des auteurs complètent utilement ce volume.

(Analyse de l'Éditeur.)

RECOMMANDATIONS AUX AUTEURS

Le manuscrit doit être dactylographié sur papier format 21 × 27, avec un double interligne, au recto seulement. Chaque page sera numérotée et des feuilles séparées seront utilisées pour les références bibliographiques, les tableaux, les légendes des figures et graphiques.

Au début de chaque mémoire, on indiquera : — *le titre du mémoire :* il ne devra pas comporter d'abréviations ni de formules chimiques (sauf pour les isotopes) ; — *le nom des auteurs,* précédé des initiales ; du prénom pour les hommes, du prénom complet pour les femmes ; — *le nom des techniciens* ayant collaboré à l'étude relatée, précédé de la mention : avec la collaboration technique de ... ; — *le nom de l'établissement* dans lequel ont été effectuées les recherches et son adresse.

Les mémoires seront rédigés, autant que possible, d'après le plan ci-dessous :
a) *sommaire :* résumé suffisamment précis pour que sa lecture renseigne sur la nature du travail et son importance ; b) *introduction,* dans laquelle on indique l'objet des recherches entreprises en relation avec les travaux déjà effectués dans le domaine ; c) *techniques expérimentales et matériel utilisé,* en donnant sous une forme concise, tous les détails nécessaires pour que le lecteur puisse répéter les expériences ; d) *résultats,* à présenter de la manière la plus brève possible ; c) *discussion et conclusion ;* f) *résumé* destiné à être traduit en anglais comportant une analyse *complète* de l'article ; g) *remerciements* pour la collaboration, les fonds, les dons... ; h) *références bibliographiques.*

Les travaux originaux en anglais doivent présenter la même composition que les mémoires rédigés en français, mais ils comportent obligatoirement un résumé français très *complet* placé en tête de l'article. Les figures, graphiques, tableaux et photographies seront sous-titrés en français.

Pour les autres documents (notes, mises au point, revues, rapports, etc.) l'auteur devra suivre un plan logique et le mettre en évidence par une titration appropriée.

Les références bibliographiques doivent être citées dans le texte de la manière suivante : (DUPONT et DUVAL, 1954). Lorsque la référence comporte plus de trois auteurs, seul le premier auteur sera mentionné, suivi de : et *al.* A la fin de l'article, les références constituant la bibliographie doivent être citées par ordre alphabétique des noms d'auteurs, et par ordre de dates pour un même auteur.

Pour les articles : le (s) nom (s) de (s) auteur (s) suivi (s) des initiales du (des) prénom (s) ; la date de parution de l'article ; le titre de l'article (dans la langue originale pour l'allemand, l'anglais, l'italien, l'espagnol et en français dans tous les autres cas, avec indication entre parenthèses, de la langue d'origine, sauf si l'auteur étranger a sous-titré dans l'une des quatre langues mentionnées) ; le titre du périodique en abrégé, selon la World-List of Scientific Periodicals, sur le Bulletin Signalétique du C. N. R. S. ; le volume ; la première et la dernière page de l'article.

Pour les ouvrages : le nom de l'auteur avec les initiales du prénom ; la date de l'édition ; le titre complet de l'ouvrage dans la langue originale, sauf abréviations (pour les langues utilisant des alphabets autres que l'alphabet latin, la traduction du titre sera donnée entre parenthèses, avec mention de la langue d'origine) ; le volume ; la première et la dernière page du paragraphe se rapportant aux résultats discutés, et, si l'on cite l'ouvrage en entier, le nombre de volumes et le nombre total de pages ; le numéro de l'édition s'il y en a plusieurs ; le nom de l'éditeur ; le lieu de l'édition. Si l'ouvrage est collectif, on indiquera en plus le nom de l'auteur du chapitre cité, le nom des rédacteurs principaux, précédé de la mention « in » le titre de l'ouvrage.

La mention « communications personnelles » ou « données non publiées », etc. doit être faite entre parenthèses. Lorsque l'auteur a relevé une référence dans une revue d' « Abstracts », le mentionner à la fin de la référence, entre parenthèses.

Les tableaux, dessins, graphiques, cartes, photographies, doivent être fournis à part. Les tableaux et figures doivent faire l'objet de deux numérotations distinctes, en chiffres arabes l'une et l'autre.

Les auteurs peuvent disposer leurs tableaux soit dans le sens de la largeur de la revue, soit dans le sens de la longueur. Dans le sens de la largeur, le total des signes et des espaces disponibles est de 100. Dans le sens de la longueur, il est de 155. Les tableaux en longueur, c'est-à-dire ceux pouvant disposer de 155 signes, ne seront admis que s'ils comprennent plus de 8 lignes de chiffres, de manière qu'une page entière de la revue ne soit pas occupée par un tableau très long et très étroit. Les graphiques ne doivent pas faire double emploi avec les tableaux.

Les légendes et les énoncés des graphiques et dessins doivent être dactylographiés sur une feuille séparée, et porter les numéros des figures.

Les graphiques, schémas, cartes, dessins d'appareils seront envoyés *à l'état de projets,* leur exécution définitive étant confiée au Bureau de Dessin de l'I. N. R. A. Seules deux réductions à l'impression sont admises : *soit* × 0,5, *soit* × 0,25.

Il est rappelé que le format utile des Annales est : 16 × 24 cm ; ces dimensions ne doivent pas être dépassées.

Photographies : Il est recommandé de fournir des épreuves bien contrastées sur papier blanc ,et de préférence en format 9 × 12. Si les photographies doivent être associées pour constituer des planches, on adoptera les normes suivantes : 2 photos 9 × 12, 4 photos 9 × 5,5, 6 photos 5,5 × 5,5. Dans ce cas, chaque photo devra porter un numéro en chiffres arabes visible après clichage.

Les légendes des photographies doivent être dactylographiées sur feuilles séparés et porter les numéros des figures.

Correction des épreuves : les auteurs recevront deux épreuves à corriger. Les corrections « d'auteur » ne sont autorisées que sur le premier jeu d'épreuves.

Envoi du manuscrit : M. CHAMINADE Centre national de Recherches agronomiques, Versailles (Seine-et-Oise) France. On demande deux exemplaires.

ANNALES
AGRONOMIQUES

VOLUME 15 1964 NUMÉRO 6

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE
149, rue de Grenelle - PARIS-7e

Ann. agron., 1964, **15** (6), 599-617.

SUR L'ACTIVITÉ DES FIXATEURS D'AZOTE DANS LES SOLS DU DELTA DE CAMARGUE

APPLICATION D'UNE TECHNIQUE DE MESURE DE CAPACITÉ POTENTIELLE DE FIXATION

par Mme Thérèse ROUQUEROL
avec la collaboration technique de Mme N. GARCIA et de Mlle R. GOURNAY

Laboratoire de Recherches de la Chaire de Pathologie végétale, Centre de Recherches agronomiques du Midi, Montpellier (Hérault)

SOMMAIRE

Il est intéressant d'essayer d'apprécier l'activité des germes fixateurs d'azote dans les rizières de Camargue. Il semble en effet, d'après la lecture des travaux effectués sur la fixation de l'azote dans les zones de rizière, que l'activité de ces germes y soit dans l'ensemble plus importante que dans les terres non hydromorphes.

Nous avons été conduite dans ce but à la mise en œuvre d'une technique permettant des mesures nous renseignant sur une certaine dynamique de l'azote dans les rizières et dans les sols non inondés de Camargue. Les facteurs qui concourent à la migration ou à l'apparition des différentes formes d'azote sont de nature physique ou biologique.

I. — INTRODUCTION

Bref rappel de la question de la fixation de l'azote

L'incorporation de l'azote atmosphérique, au cycle de la vie est, il est assez curieux de le rappeler, encore un des phénomènes les plus obscurs de la biochimie. Les travaux sur la photosynthèse et ceux sur la fixation du gaz carbonique par les bactéries autotrophes ont permis d'entrer profondément dans la connaissance du cycle du gaz carbonique, qui n'existe dans l'atmosphère qu'à la dose de trois ou quatre parties pour dix mille. Or, on ne sait trop encore par quel joint l'azote, dans lequel baigne le monde organisé, pénètre dans la matière vivante dont il constitue un élément majeur, les protéines et autres composés azotés formant 60 p. 100 de la matière sèche cellulaire (BROWN, 1960). La grande majorité des êtres vivants synthétisent, il est vrai, leurs protéines à partir de formes d'azote combiné provenant de la dégradation d'autres êtres vivants. Mais le monde vivant épuiserait rapidement les réserves d'azote combiné s'il n'existait certains microorganismes capables d'incorporer l'azote moléculaire à la matière vivante ; la récupération de l'azote

à partir de l'atmosphère repose en dernière analyse sur deux catégories d'organismes :

1° Les organismes symbiotes parmi lesquels les *Rhizobium* sont les types les plus étudiés.

2° Les organismes libres, parmi lesquels les *Azotobacter* sont les mieux connus, sans qu'il soit prouvé qu'ils exercent, dans les conditions naturelles, le rôle prépondérant qu'on serait tenté de leur attribuer en se basant sur le grand nombre de travaux qu'ils ont suscité.

Certains microbiologistes, faisant remarquer l'apparente pauvreté de beaucoup de terres en microorganismes fixateurs, sont même tentés de leur refuser toute importance : « Il y a une certaine ironie, écrit THORNTON dans le fait que l'on écrit tant sur l'*Azotobacter* alors qu'il devient de plus en plus douteux que ce genre ait un rôle effectif dans l'enrichissement du sol en azote ».

Cette position paraît excessive car de récents travaux utilisant les techniques de marquage au moyen des isotopes, de même que l'observation des sols ne recevant aucun apport d'engrais azoté et produisant pourtant certaines récoltes, ne permettent plus de mettre en doute l'importance *in situ* des micro-organismes fixateurs.

But de notre étude

Le présent travail, qui tire son origine d'une étude des microorganismes fixateurs des sols de rizières de Camargue, s'est précisément fixé le but de tenter d'apprécier l'activité des fixateurs dans les conditions naturelles des terres du delta.

Critique des méthodes de numération

Dans une première partie déjà publiée de nos travaux, nous avons tenté d'évaluer l'importance de la microflore fixatrice en utilisant diverses méthodes de numération. Nous signalions déjà, à ce moment, le caractère peu satisfaisant de ces numérations. Celles-ci sont de réalisation délicate et, en outre, leur interprétation ne renseigne ni sur la fréquence de toutes les espèces fixatrices, ni sur leur état d'activité dans les conditions naturelles.

La nature du substrat choisi pour la fabrication du milieu synthétique ainsi que sa concentration et son état physique, favorisent en effet certaines espèces aux dépens des autres et agissent toujours, en dernière analyse, comme un filtre sélectif. D'autre part, rien ne nous indique que les germes qui se sont développés en milieu synthétique aient été véritablement actifs dans le sol, ils peuvent y avoir existé soit sous forme végétative, soit sous forme de kystes. Ils peuvent y avoir été actifs dans le processus de fixation de l'azote, ou bien s'y être développés aux dépens d'un substrat azoté ; dans ce dernier cas il n'est pas absolument impossible que la réserve azotée du sol ait été alors en voie de diminution et non d'augmentation, malgré la présence de ces organismes.

Si l'on cherchait à caractériser une terre par la numération d'une certaine catégorie de germes fixateurs il faudrait, en tous cas, faire plusieurs mesures régulièrement échelonnées au cours de l'année, les résultats étant fort variables d'une saison à l'autre. Nous donnerons un exemple : celui de quatre terres distinctes de Camargue dont le classement, fait de ce point de vue, varie constamment au cours de l'année. Cet essai de numération a été fait suivant la technique HAGEMEGER-FENGLEROWA (1963) qui est commode pour la recherche et l'isolement des espèces fixatrices.

Les quatre terres se sont classées de la façon suivante lors d'un prélèvement fait au mois de mars :

Dilution de la suspension (en puissance de dix) de la terre	Rizière	Mas	Jachère	Pâturage salé
	(nombre de colonies bactériennes)			
—	—	—	—	—
1	68	30	13	0
2	10	0	0	0
3	3	0	0	0

FIG. 1. — *Numération des* Azotobacter *par la technique* HAGEMEJER-FENGLEROWA.

C 1 terre de rizière (ensemencement par suspension de terre diluée au 1/10).
M 1 terre en jachère nue (ensemencement par suspension de terre diluée au 1/10).
J 1 terre en friche (ensemencement par suspension de terre diluée au 1/10).
S 1 pâturage salé (ensemencement par suspension de terre diluée au 1/10).

La numération a été faite le 29 avril 1963.

Les colonies sont très nombreuses dans le cas de la terre en friche ; elles proviennent de genres et d'espèces très variés.

Les terres de rizières et de jachères nues renferment un nombre à peu près équivalent de colonies d'*Azotobacter* (3 à 500 par g de boue).

La terre de pâturage salé présente des ponctuations nombreuses correspondant sans doute à des colonies oligo-nitrophiles.

Mais si l'on refait ces mesures un mois plus tard le classement est tout autre (fig. 1). Le nombre de colonies d'*Azotobacter* sur la terre de rizière est en régression ; on observe également une diminution très importante pour la terre dite du Mas, terre sablonneuse et sèche, pour laquelle cette baisse pourrait s'expliquer par la diminution de l'humidité au cours de ces mois de forte insolation avec vent persistant. Quand à la terre de jachère, non travaillée, qui en hiver occupait le troisième rang dans le classement, c'est elle qui semble maintenant la plus riche en *Azotobacter*.

Ajoutons que les deux autres terres étudiées (terrain salé et pâturage) qui ne présentent pas de colonies typiques d'*Azotobacter* donnent sur cette même gélose de très petites colonies ponctiformes, mais abondantes, encore visibles dans les boîtes ensemencées par des dilutions très étendues (10^{-7} par exemple). On peut montrer par des ensemencements postérieurs, que ces colonies sont bien formées par des

espèces fixatrices (*Pseudomonas* sp.). Cette observation, en même temps qu'elle nous confirme le caractère restrictif de cette méthode de numération, caractère qu'elle partage d'ailleurs avec les autres méthodes usuelles, nous suggère l'existence d'un certain antagonisme entre les différentes espèces fixatrices. Nous reviendrons plus loin sur ce point ainsi que sur le phénomène de synergie.

II. — RECHERCHE D'UNE TECHNIQUE

Nous avons alors cherché à apprécier par une autre voie une certaine potentialité de fixation de la terre, en provoquant une pullulation soudaine des microorganismes fixateurs aux dépens des réserves propres au sol, par un changement brusque des conditions physiques de la terre.

A. — *Action sur l'aération et sur l'état de dispersion de la terre*

L'aération est un facteur important ; diverses observations ont mis en évidence son action stimulante sur l'activité des fixateurs aérobies. Perry WILSON écrit à ce sujet « la fixation d'azote par les *Azotobacter* est généralement stimulée par l'augmentation de l'apport d'air mais on ignore si cette stimulation provient de l'accroissement de l'énergie fournie ou si l'apport d'oxygène favorise directement le mécanisme de la fixation ».

Des travaux plus récents paraissent cependant éclaircir le phénomène. Le processus de fixation semble en effet correspondre à un système complexe de réactions couplées, les unes oxydantes, les autres réductrices mettant en jeu plusieurs enzymes. MORTENSON, MOWER et CARNAHAN cherchant à isoler la nitrogénase, enzyme hypothétique dont la fonction serait d'activer l'azote moléculaire suivant la réaction réversible ($N^2 \rightleftarrows {}_2N^+ + 2e$) ont scindé l'extrait actif de *Clostridium pasteurianum*, en deux fractions, l'une activant l'azote, opérant donc une réduction, et l'autre donneuse d'hydrogène opérant donc une oxydation, la première ne pouvant fonctionner sans la seconde. L'oxyde de carbone qui est un des inhibiteurs les plus puissants, est réducteur. On peut le représenter comme compétiteur de l'une des réactions d'oxydation du processus de fixation, qui apparaît en dernière analyse, débiteur d'oxygène.

On conçoit donc que l'amélioration de l'aération puisse favoriser ce processus. Cependant certains auteurs se référant à la localisation des *Azotobacter* dans les sites privés d'oxydation ont été enclins à penser que leur activité est favorisée par des conditions de semi-aérobiose (TSCHAPEK et GIAMBIAGI, 1956 ; WEINBERG et BROOCKS, 1963).

Nous croyons à ce sujet qu'il est nécessaire de distinguer entre le phénomène de croissance de l'*Azotobacter* et la fonction physiologique de fixation de l'azote. La croissance est un phénomène qui s'accomplit, chez les organismes, à partir d'éléments pouvant être fournis à des concentrations très variables (WILSON, 1951) mais les processus physiologiques qui ne sont pas indispensables à leur survie ne sont accomplis qu'à la condition que les éléments leur soient fournis dans des limites beaucoup plus étroites. Or le phénomène de fixation de l'azote est précisément un processus physiologique non indispensable à la survie de l'*Azotobacter* puisque nous savons que cet organisme est capable de se développer sur azote combiné et sans opérer de fixation. Il faut, pour que cette synthèse s'accomplisse, que certains élé-

ments soient fournis dans des limites strictement déterminées ; les courbes en pic ou en cloche caractéristiques de l'effet du molybdène en sont un exemple. Tout porte à croire que les *Azotobacter* dans les couches profondes du sol y subsistent et même y croissent sans y manifester d'activité fixatrice.

Nous améliorons donc l'aération en effectuant une dispersion de la boue dans un milieu naturel, c'est-à-dire dans l'eau d'irrigation ou de drainage des sols. Cette dispersion introduit un autre facteur favorisant l'activité microbienne qui est l'augmentation de surface. Nous n'opérons pas en milieu stérile (au moins pour les déterminations du potentiel de fixation) de sorte qu'il semble *a priori* que toutes les activités bactériennes soient favorisées. Les processus biologiques rapides se manifesteront néanmoins les premiers. Or la fixation biologique de l'azote est un phénomène très rapide. Certains expérimentateurs utilisant l'azote N_{15} ont pu montrer que le début de la fixation pouvait être décelé trois minutes seulement après l'envoi du gaz marqué (WINOGRADSKY, 1949). Il n'est pas rare de mesurer, dans les conditions les meilleures il est vrai, une fixation de 100 à 150 µg par ml de culture et par 24 heures. Nous avons remarqué que dans nos conditions d'expérimentation le maximum de richesse en azote du milieu se place six à sept jours après le début de l'expérience. Ce maximum se maintient pendant quelques jours puis il est suivi d'un appauvrissement du milieu. C'est donc au bout d'une semaine que nous effectuons la mesure des quantités d'azote fixées par notre échantillon.

Mais on conçoit aussi qu'il y aura grande importance à faire le dosage d'azote initial, donnant la quantité d'azote contenue dans 1 g de terre sèche à l'instant T du prélèvement, dans les quelques heures qui suivent cette opération. Le brusque changement que nous introduisons dans les conditions d'aération, de température et d'humidité, du fait que nous séparons l'échantillon de son milieu naturel, a en effet une répercussion immédiate sur le rythme des activités bactériennes de cet échantillon. Le temps de latence est très court dans le cas d'un processus biologique comme celui de la fixation d'azote, dont la réponse à certains agents extérieurs est presque immédiate. Nous donnons en illustration de ces faits un tableau dans lequel nous avons indiqué les différentes richesses en azote d'un échantillon maintenu au laboratoire pendant quelques semaines (tabl. 1).

TABLEAU I

Variation de la richesse en azote total d'un échantillon de terre homogène maintenue au laboratoire (2 kg environ)

	Richesse en azote (mg par g de terre sèche)
Dosage après prélèvement le 20 janvier 1964	1,99
Dosage après dessiccation à l'étuve le 14 février 1964	3,10
Dosages après séjour au laboratoire le	
19 février 1964	3,04
26 février 1964	2,69
4 mars 1964	2,14
25 mars 1964	2,31

Si on soumet d'autre part la terre à un enrichissement organique après l'avoir exposée à une dessiccation ou à la stérilisation, on provoque des modifications telles qu'elles donnent une nouvelle orientation aux activités du cycle de l'azote. C'est le cas de l'expérience dont nous donnons ici le protocole et le résultat. On peut considérer cette expérience comme un modèle expérimental permettant d'évaluer l'ordre de grandeur des variations que subit la richesse en azote de la terre dans un secteur limité (tabl. 2).

TABLEAU 2

Variation d'une terre en azote
(modèle expérimental)

	Richesse en azote (mg/g de terre sèche)	Indice de fixation (mg/g de terre sèche)
Au moment du prélèvement	2,75	0,21
Après dessication à l'étuve à 30°	3,55	0,21
Après incubation		
Sans addition de racines de Riz		
Sans stérilisation	2,40	0
Après stérilisation et ensemencement souche J	2,32	1,11
Après stérilisation et ensemencement souche C	2,50	0,53
Avec addition de racines de Riz		
Sans stérilisation	2,72	0,60
Après stérilisation et ensemencement souche J	2,94	0,62
Après stérilisation et ensemencement souche C	3,21	0,22

1° Au cours de la *dessiccation* à l'étuve, deux phénomènes se produisent simultanément :

a) *fixation de l'azote*, qui explique l'enrichissement de l'échantillon en azote. Cette fixation se produit aux dépens d'un substrat énergétique qui disparaît de ce fait ;

b) *remaniement des formes minérales et minéralisation de la forme organique par ammonification.*

2° Au cours de la *stérilisation* de cette terre desséchée, plusieurs modifications se produisent, entre autres :

1) *perte d'azote minéral* de la terre soit sous forme ammoniacale,
soit sous forme nitreuse.

2) Solubilisation par hydrolyse de certaines substances hydrocarbonées, une certaine quantité de *substrat énergétique se reforme.*

3° Au cours de l'*incubation.*

Sur terre non stérilisée la disparition du substrat pendant la dessiccation rend toute fixation impossible sur les terres non enrichies, mais les germes cellulolytiques auxquels on fournit de la cellulose (racines) solubilisent cette cellulose et l'on met en évidence en fin d'expérience, la présence d'un substrat par l'appréciation d'un pouvoir fixateur significatif (0,609).

Sur terre stérilisée mais non additionnée de racines, le substrat formé par hydrolyse au cours de la stérilisation permet une certaine activité des *Azotobacter* mais seulement lorsqu'ils sont en suspension dans l'eau (1). Dans la terre humide les *Azotobacter* se développent aux dépens du substrat azoté.

Avec apport de racines, le ou les substrats (formés aussi par hydrolyse) permettent un certain développement aussi bien en terre humide qu'en suspension dans l'eau.

Les quantités d'azote fixées laissent supposer une quantité de substrat qui peut être voisine de 0,05 g.

(1) Son utilisation est variable avec les souches (la souche J est plus efficace que la souche C).

B. — *Détermination du seuil significatif.*

L'erreur qui entache les résultats de nos dosages d'azote est double. Elle comprend l'erreur d'échantillonnage et l'erreur d'analyse. L'échantillonnage dans les terres de Camargue est relativement facile. Il s'agit en effet de limons homogènes

sans éléments grossiers. La végétation des terres non cultivées est en général maigre et n'oppose pas d'obstacle aux opérations d'échantillonnage. Les prélèvements en rizière, un peu plus délicats, n'offrent pourtant pas de véritables difficultés techniques. On prélève dans tous les cas 12 à 15 prises dans la couche superficielle (sur 5 cm environ) et on les mélange. Aucune différence significative n'apparaît dans les dosages effectués sur des échantillonnages répétés le même jour dans une même parcelle que l'observation nous permet de considérer comme homogène.

Il existe par contre toujours des différences significatives reproductibles entre les dosages effectués sur des parcelles sur lesquelles une différence de poids des récoltes indique une dissimilarité. Signalons en particulier qu'un « effet azote » (épandage d'azote localisé à une série de parcelles) apparaît encore dans certains de nos dosages plus d'un an après la date d'épandage de l'engrais, donc après deux périodes de submersion séparées par une période d'immersion (tabl. 3).

TABLEAU 3

Dosage d'azote sur les parcelles d'une rizière expérimentale

	7 mai (‰)	*14 mai* (‰)	*27 mai* (‰)	*1er juillet* (‰)
A_1 478 g de paddy/m²		2,55		
A_2 482 g de paddy/m²		2,55		
A_7 325 g de paddy/m²		2,56		
A_8 348 g de paddy/m²	2,77	2,59	2,31	2,91 (végétation verte)
B_1 424 g de paddy/m²		2,59		
B_2 391 g de paddy/m²		2,51		
B_7 246 g de paddy/m²		2,46		
B_8 230 g de paddy/m²	2,44	2,38	2,10	2,77 (végétation chlorotique)

(La parcelle 1 correspond à une partie fertile du champ sur laquelle l'azote ne marque pas. Les parcelles 7 et 8 correspondent à une partie plus pauvre du champ pour laquelle l'effet d'azote est encore marqué l'année suivante.)

Les valeurs des mesures de richesse en azote du sol ont été reportées sur un graphique permettant d'apprécier les fluctuations de cette variable.

On peut *a priori* s'étonner de l'amplitude de ces variations.

Mais il faut remarquer que ces déterminations ont été faites sur un horizon dont l'épaisseur ne dépasse pas 5 cm. Il est constitué, suivant les cas, de terre meuble, de boue, ou d'une croûte recouverte d'une efflorescence saline et passe par des conditions extrêmes d'humidité ou de dessiccation. Aucune de nos mesures n'a porté sur un échantillon de mélange car nous avons voulu étudier l'évolution d'un phénomène biologique : or on peut présumer que cette évolution ne se produit pas de la même façon aux différentes profondeurs du sol. Il y a intérêt à opérer dans un secteur très réduit pour que l'on puisse, sans trop d'inexactitude, poser *a priori* le principe de

l'identité des activités biologiques dans ce secteur. Mais nous n'avons pas le droit de généraliser la portée de nos observations à l'ensemble de la terre arable. Une augmentation de la richesse en azote du sol en surface peut correspondre à une diminution en profondeur et *vice versa* Les variations qu'enregistre notre graphique ne représentent donc pas les variations du stock d'azote de la terre.

Il faut d'autre part se reporter à la situation particulière des terres du delta pour mesurer l'importance de la variation de deux facteurs gouvernant les activités biologiques du sol, l'humidité et l'évaporation, qui sont d'ailleurs étroitement liées.

Les terres de Camargue, dont le plan d'eau se trouve à quelques décimètres au-dessous de la surface, passent parfois, en l'espace de quelques semaines, de l'état hydromorphe à l'état de dessiccation presque totale (3 à 4 p. 100 d'humidité). L'évaporation, qui est fonction du vent, de la température, de l'insolation, et du degré de saturation du sol, varie également dans de grandes proportions et, d'ailleurs, en relation étroite avec l'humidité.

Il est vraisemblable que la richesse en azote d'un secteur limité de terre varie dans les conditions naturelles, avec une vitesse et une ampleur comparables à celles des fluctuations enregistrées sur un échantillon au laboratoire dans les expériences reportées sur les tableaux 1 et 2. Le climat de la région, sujet à de brusques renversements, soumet la terre à des changements importants de température et d'humidité qui retentissent de façon rapide sur l'activité des fixateurs et la richesse en azote.

C. — *Technique de mesure du potentiel de fixation.*

Nous avons fixé les différents points de la technique destinée à mesurer un certain potentiel de fixation de la terre en respectant les conditions suivantes dont nous venons d'exposer les raisons :

1° Dosage de l'azote de l'échantillon de terre dans les quelques heures qui suivent le prélèvement.

2° Bonne aération et dispersion de la terre dans le milieu fixateur (1 g de boue dans 200 ml d'eau faiblement minéralisée).

3° Mesure de la fixation après une période constante de 8 jours.

Nous exprimons cette fixation en mg d'azote fixé par g de terre en suspension dans 200 ml d'eau faiblement minéralisée (l'eau d'irrigation des rizières par exemple). Nous tenons pour significatives les variations égales ou supérieures à 0,3 mg d'azote par g de terre sèche.

Notons ici que nous éliminons sans doute de cette façon toute ou une partie de l'activité des fixateurs anaérobies et qu'il faudra avoir présent à l'esprit que nos résultats seront de toute manière entachés de cette source d'erreur.

Tous nos dosages sont faits par microkjeldahl et déplacement à la soude dans l'appareil de Parnasse.

D. — *Signification de l'indice de fixation.*

Essayons maintenant d'analyser la signification de l'indice de fixation. L'augmentation ou la diminution d'azote enregistrée au cours de cette période mesure le bilan des jeux d'actions entre les différentes microflores. Une partie du substrat employé par les fixateurs peut être amenée à l'état favorable par les cellulolytiques au

cours de la période de mesure. Les fixateurs auront donc à leur disposition : $(S + \Delta S)$

S = substrat utilisable contenu dans la terre à l'instant du prélèvement.

ΔS = substrat solubilisé par la microflore cellulolytique au cours de la période de mesure.

Tout porte à croire cependant que ΔS est négligeable par rapport à S, car la rapidité d'action des *Azotobacter* est beaucoup plus grande que celle des bactéries cellulolytiques. D'autre part au cours de cette période de mesure, l'azote fixé d'abord sous une forme minérale jusqu'à l'élaboration de l'intermédiaire-clef, ammoniac ou hydroxylamine, précédant l'entrée de l'azote dans les combinaisons organiques, peut être repris par des flores protéolytiques et nitrifiantes permettant un rapide retour de l'azote dans l'atmosphère. Si nous appelons n, la quantité d'azote fixé en fonction de la quantité de matières énergétiques $(S + \Delta S)$, cette quantité sera diminuée de la quantité Δn, retournée dans l'atmosphère. La quantité mesurée sera donc : $n - \Delta n$; le rapport $\frac{n - \Delta n}{S + \Delta S}$ diffère sans doute de façon variable de $\frac{n}{S}$.

C'est pourtant cette quantité que nous continuons à mesurer, faute de mieux, sous le nom « d'indice ou potentiel de fixation » mais nous devons, pour interpréter cet indice, tenir compte de l'activité des microflores associées en remarquant toutefois qu'elle est limitée, alors que celle des *Azotobacter* est favorisée par les conditions expérimentales que nous avons adoptées.

On pourrait aussi songer à tenter d'évaluer par une mesure la quantité de substrat énergétique disponible dans la terre par l'emploi d'une souche pure après stérilisation de la terre. On voit tout de suite la déficience d'une telle méthode.

1° La double stérilisation nécessaire à l'élimination des microflores associées apporte sans doute dans le milieu des transformations chimiques que l'on ne peut apprécier ;

2° les organismes fixateurs sont de métabolismes aussi variés que leurs caractères morphologiques et culturaux. On peut présumer que les exigences de chaque souche lui sont propres, au moins à un instant déterminé, car on doit tenir compte aussi de la plasticité de ces souches. Une seule souche indicatrice ne renseignera pas sur la totalité du substrat énergétique utilisable.

L'emploi d'un groupe de souches ne sera pas meilleur car il faudrait alors tenir compte des interactions des espèces les unes par rapport aux autres.

Lorsque nous cultivons les souches pures en milieu stérile, ce sera donc dans le but de comparer les souches les unes aux autres, et non pour apprécier le substrat énergétique présent dans la terre au moment du prélèvement, il sera à notre avis moins mal apprécié par la première méthode. Il n'en reste pas moins vrai qu'il serait intéressant d'explorer systématiquement dans le temps les variations de développement d'une souche pure sur un sol sans addition de substrat supplémentaire. On pourrait peut-être ainsi enregistrer une corrélation entre ce développement et une caractéristique du sol, par exemple sa teneur en un substrat déterminé.

L'expérience nous ayant montré que l'indice de fixation varie constamment, nous avons effectué des mesures à intervalles de temps aussi rapprochés que possible (une ou deux semaines) et nous avons reporté les valeurs dans un système de coordonnées portant les dates en abscisses. Enfin nous avons reporté sur le même graphique aux mêmes dates et pour chaque terre les teneurs en azote total.

Les résultats sont enregistrés dans les graphiques 1, 2, 3 et 4.

III. — INTERPRÉTATION DES GRAPHIQUES

1° *Graphiques des relevés de richesse en azote du sol.*

L'observation des graphiques nous permet les conclusions suivantes :

La richesse en azote de l'horizon supérieur des sols de Camargue varie dans de grandes proportions et suivant un cycle rapide. L'ampleur des variations n'est en général que de 20 à 30 p. 100 de la valeur moyenne. Mais elle atteint exceptionnellement des valeurs plus élevées, la richesse en azote de cet horizon pouvant atteindre le double de la valeur moyenne.

Ces variations importantes sont liées de façon différente aux variations du *graphique des potentiels de fixation.*

1er cas : *La perturbation de la courbe des richesses en azote est précédée d'une perturbation du graphique des potentiels de fixation.* C'est le cas enregistré pour la rizière en octobre 1962 et en avril 1963. Il semble que l'on puisse dans ce cas attribuer l'élévation momentanée de la richesse en azote du sol à l'activité exceptionnelle des fixateurs pendant la période qui a précédé cette augmentation.

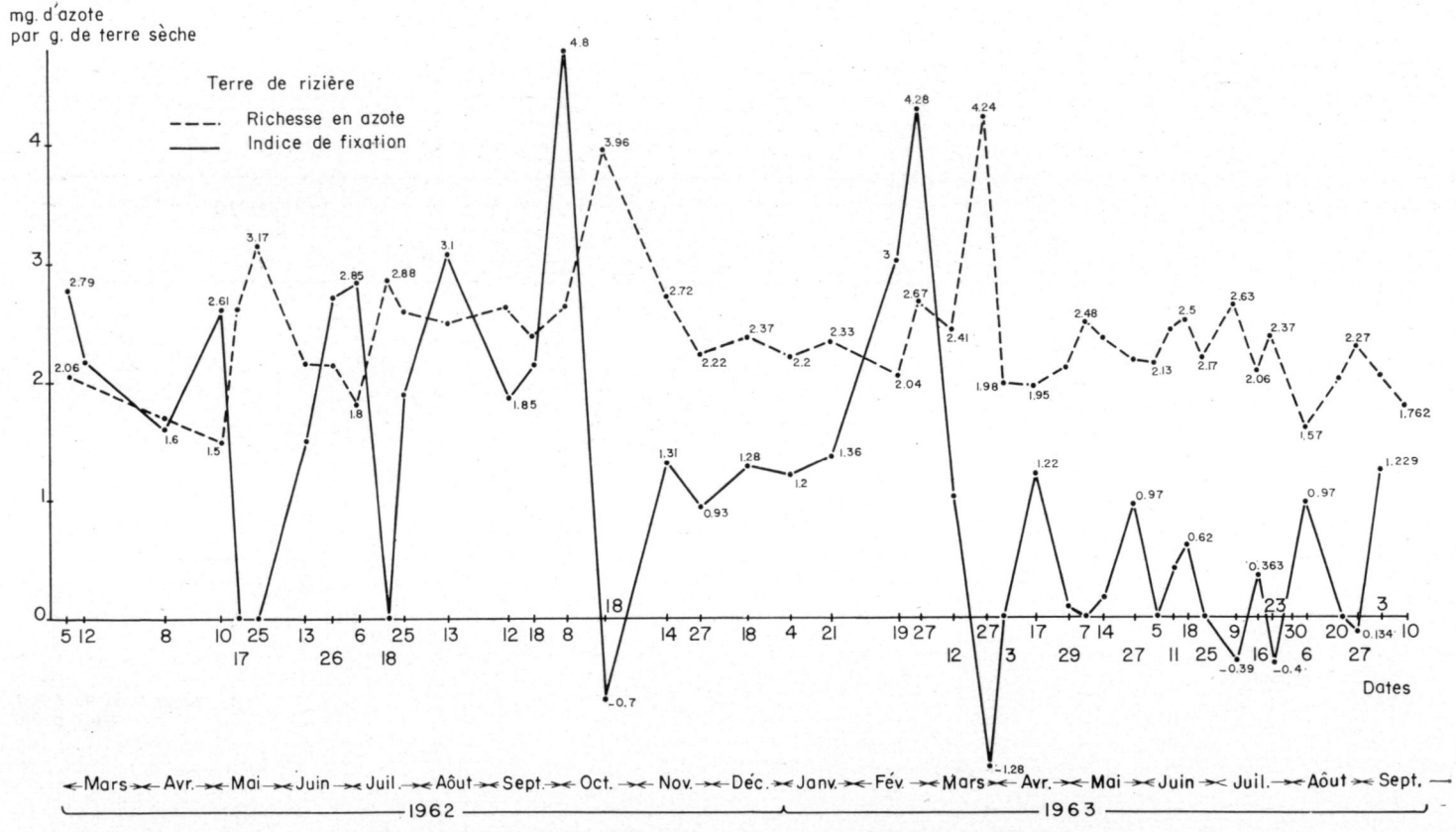
2e cas : *La perturbation n'est précédée d'aucune augmentation du* potentiel de fixation ; *mais elle est générale* et affecte plusieurs terres éloignées les unes des autres. C'est le cas des perturbations enregistrées par deux terres de jachères éloignées de 6 km environ en juillet 1963 ; c'est également le cas des perturbations enregistrées en février 1964 sur les cinq terres en observation.

Il s'agit dans le premier cas de deux terres incultes, mais défrichées dans un passé récent, et qui étaient toutes deux au moment de cette observation, couvertes d'une végétation spontanée et pauvre. Il semble que le facteur commun à ces deux terres éloignées l'une de l'autre soit, en plus de leur destinée agricole semblable, un *facteur climatique.*

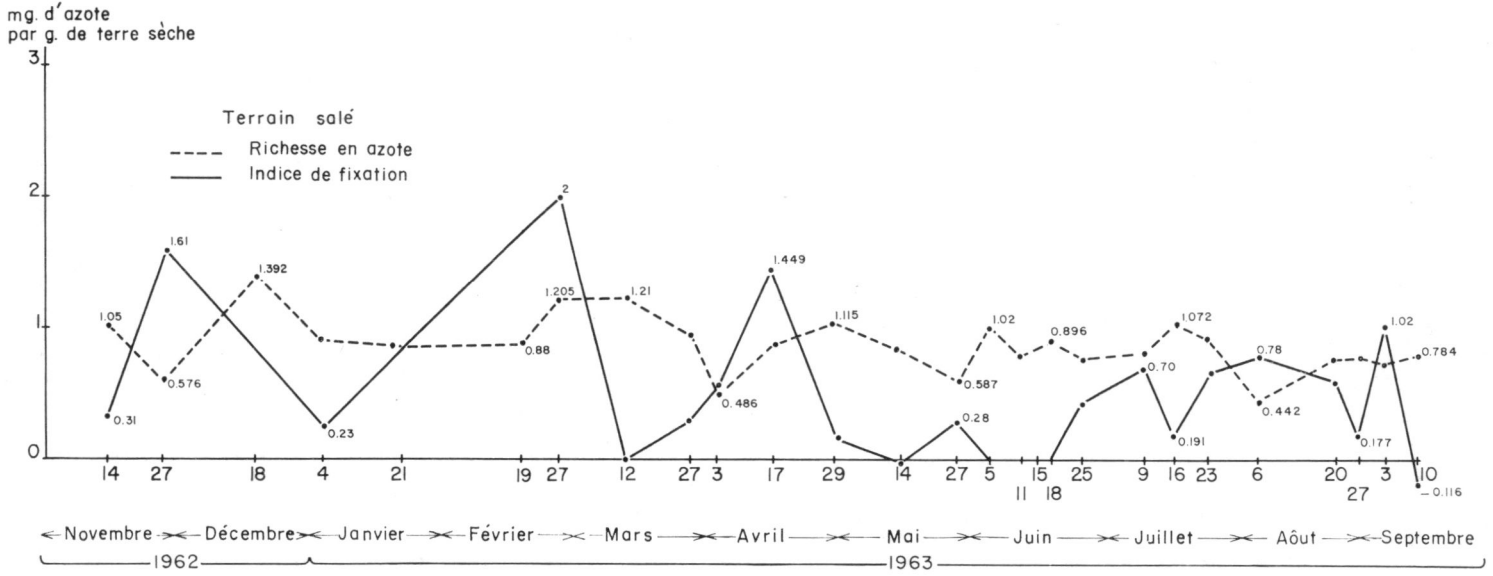
La seconde observation concerne les cinq terres sur lesquelles nous faisons les observations hebdomadaires. Deux de ces cinq terres sont des terres de cultures mais elles sont nues pendant les mois d'hiver. La rizière, émergée à cette époque de l'année, ne se distingue plus des autres terres par son hydromorphie. Les richesses en azote de ces cinq terres sont fort différentes mais l'ampleur de la perturbation affecte de façon à peu près homologue les différentes courbes. Il semble dans ce cas encore que la variation d'un facteur climatique commun à ces cinq terres dispersées puisse être la cause de cette perturbation.

Or ces ruptures d'équilibre des courbes se placent l'une et l'autre entre deux périodes de pluies, pendant une période d'évaporation élevée favorisée par le soleil, le vent et l'humidité relative de la terre. La surface des deux terres de jachère en juillet 1963 présentaient la légère couche cristalline caractéristique des terres de Camargue en période de dessiccation.

Tout se passe comme si l'évaporation active de cette période provoquait une ascension des sels minéraux en solution dans l'eau d'imprégnation de la terre, les horizons de surface s'enrichissant aux dépens des horizons profonds. Les agriculteurs de Camargue connaissent d'ailleurs les dangers de ces migrations : les plantes à racines étendues qui s'alimentent en profondeur comme la vigne peuvent, durant ces périodes, extérioriser une faim d'azote, alors que les plantes à racines superficielles et traçantes

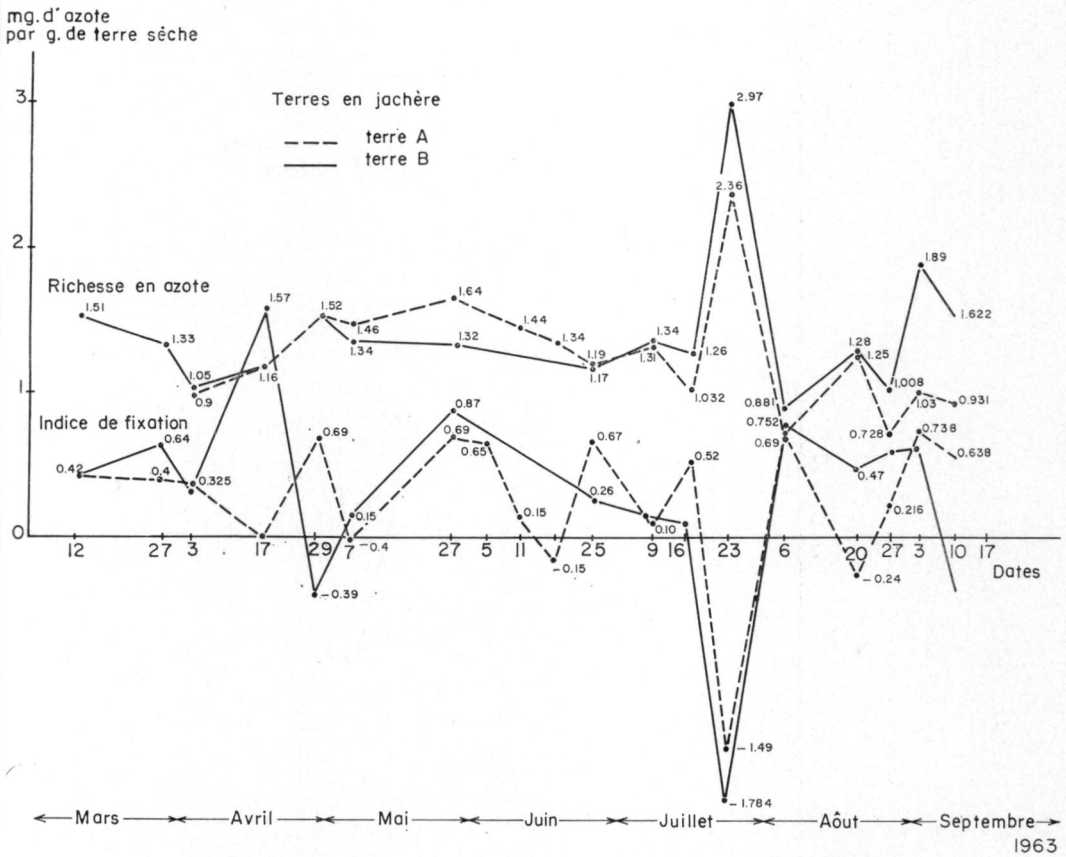


GRAPHIQUE 1. — *Variations de la richesse en azote et de la capacité potentielle de fixation de l'horizon superficiel d'une terre de rizière au cours d'une année.*



GRAPHIQUE 2. — *Variations de la richesse en azote et de la capacité potentielle de fixation de l'horizon superficiel d'une terre à végétation halophyte au cours d'une année*

comme les jeunes arbres fruitiers, souffrent d'un excès de concentration saline, leur végétation s'arrête momentanément et extériorise un déséquilibre nutritionnel. Les observations des praticiens confirment les données de nos courbes : ces accidents ne se produisent qu'une ou deux fois par an.



GRAPHIQUE 3. — *Variations de la richesse en azote et de la capacité potentielle de fixation de l'horizon superficiel de deux terres de Camargue au cours d'un été*

Terre A : Alluvions de Camargue d'origine fluviatile ; terre défrichée et abandonnée en jachère avec végétation de *Polygonum* sp., *Arundo donax*, *Convolvulus sepium*, *Suaeda fruticosa*, *Tamaris gallica*, *Rumex* sp.

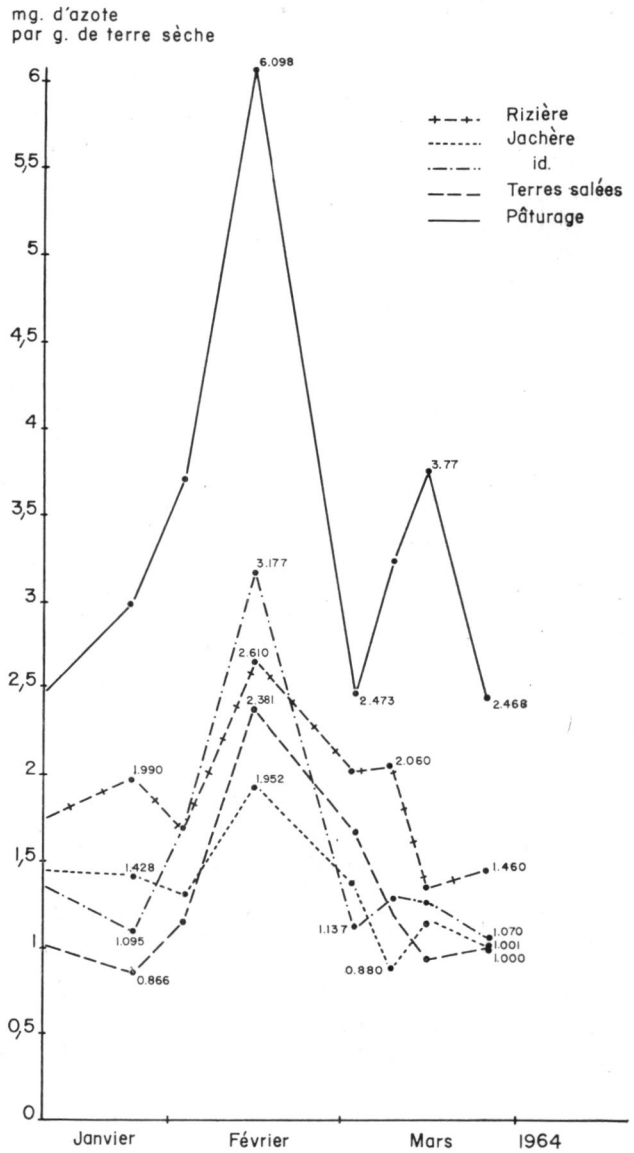
Terre B : Alluvions fluviatiles mélangés à des sables charriés par le vent ; terre légère, en jachère, végétation très pauvre de *Bidens tripartita*, *Amaranthus albus*, *Urtica membranacea ;* s'assèche très vite surtout en période Mistral.

Précipitations (en mm)	Juillet	Août
—	—	—
4	1,5 mm	17-15 mm
13	4,5 mm	
17	5,5 mm	

2° *Étude des variations du potentiel de fixation.*

Les graphiques des variations du potentiel de fixation présentent des perturbations dont l'amplitude est plus considérable que celle des graphiques de richesses en azote.

On enregistre parfois des fixations de 4,5 et même 6 mg d'azote par g de terre. Ces chiffres très élevés sont toujours suivis de chiffres très bas ; ce qui indique que les périodes d'activité fixatrice de la terre sont toujours fugaces ; ces activités se déve-



GRAPHIQUE 4. — *Variations de la richesse en azote sur cinq terres de Camargue en février* 1964
Les perturbations enregistrées se placent entre une pluie de 28,5 mm les 12 et 13 janvier et une période de pluie en février (débutant par une précipitation de 45,5 mm le 15 février) et coïncidant avec une période de forte évaporation (grande insolation et vent)

loppent aux dépens d'un substrat énergétique qui ne se renouvelle pas. L'accumulation de cellules d'*Azotobacter* donne alors naissance à l'éclosion d'une flore protéolytique qui dégrade la matière organique et la minéralise. La mesure du bilan d'azote,

exécutée pendant la période qui suit, enregistre cette activité dégradante et le potentiel de fixation devient nul ou même négatif.

Mais le dosage de l'azote du sol enregistre l'augmentation de la richesse en azote total et le graphique de l'azote présente un maximum opposé au minimum du potentiel de fixation.

Les courbes varient en sens inverse.

Ce phénomène est particulièrement bien marqué dans la courbe I correspondant à la rizière.

Les grandes perturbations sont visibles à deux reprises dans le sens que nous avons indiqué :

1° augmentation subite de l'activité fixatrice, due probablement, à l'apparition d'un substrat énergétique dans le sol ;

2° augmentation corrélative de la quantité d'azote total du sol.

3° substitution d'une activité protéolytique à l'activité fixatrice se traduisant par un potentiel de fixation négatif.

TABLEAU 4

Influence des pailles et de l'humidité sur le potentiel de fixation de la terre

	Bilan d'azote de la terre au bout de la période d'incubation (gain ou perte) (mg/g de terre sèche)	Potentiel de fixation au bout de la période d'incubation (mg/g de terre sèche)
I. Échantillons de 100 g de terre desséchée (en flacons d'Erlenmeyer bouchés) à 2,31 % d'humidité. 3 répétitions	0,04	— 0,16
II. Échantillons de 100 g de terre additionnée de 5 g de paille — mêmes conditions de dessication et de bouchage. 3 répétitions	0,37	+ 0,12
III. Échantillons de 100 g de terre additionnée d'eau désionisée (75 g). 3 répétitions	0,08	+ 0,20
IV. Échantillons de 100 g de terre additionnée d'eau (100g) et de paille (5 g)	0,51	+ 0,83

La première séquence de la courbe I a été enregistrée à l'automne à la fin d'un été particulièrement chaud.

La seconde séquence a été enregistrée au printemps, à une époque où les pailles se décomposent rapidement à la faveur d'un relèvement de la température et d'une humidité favorable. Elle est sans doute symptomatique de l'apparition dans le sol d'hémicelluloses ou de sucres capables de constituer de bons substrats pour les germes fixateurs.

Nous avons tenté de vérifier cette hypothèse par une expérience qui constitue un modèle de la séquence des phénomènes naturels que nous venons de décrire, mais à l'échelle du laboratoire (tabl. n° 4).

On peut déduire de l'étude des chiffres de ce tableau les conclusions suivantes :

1° Ils reflètent le fait bien connu de la symbiose existant entre les cellulolytiques et les fixateurs d'azote (POCHON et TCHAN 1947). La paille mise en terre humide se décompose sous l'influence de la microflore cellulolytique et enrichit le milieu en substrat énergétique immédiatement utilisable par les *Azotobacter*.

2° Le fait remarquable est que le rendement de fixation semble très élevé. L'indice de fixation étant nul au début de l'expérience, on peut dans une première approximation considérer que la réserve énergétique de la terre était nulle, elle aussi, au départ de l'expérience. L'apport de 5 g de paille pour 100 g de terre, soit 50 mg par g de terre, a permis dans la série IV une fixation de 0,834 mg pendant la période d'incubation, et de 0,518 mg pendant la période de mesure de l'indice de fixation, soit au total : 1,352 mg d'azote pour 50 mg de paille. Ce chiffre élevé suggère la possibilité d'actions synergiques ou tout au moins additives dont l'expérience suivante donne un exemple (tabl. n° 5).

TABLEAU 5

*Détermination de la fixation effectuée par différentes souches d'*Azotobacter *pures ou couplées cultivées sur suspension de terre stérilisée et enrichies en substrat énergétique (pyruvate de sodium)*

1 Action synergique	Moyenne arithmétique
Souche C ....1,137 — 1,110 — 1,164	1,137
Souche P ....0,511 — 0,558 — 0,673	0,580
Couples C. P ..1,184 — 1,639 — 1,727	1,516
2 Action antagoniste	**Moyenne arithmétique**
Souche J.....1,213 — 1,213 — 0,969	1,131
Souche V ....1,236 — 1,209 — 1,155	1,200
Couples J. V. .0,242 — 0,289 — 0,333	0,288

Le graphique 1 montre également une différence très marquée entre la partie du graphique correspondant à l'été 1962 et celle correspondant à l'été 1963. L'activité fixatrice paraît dans l'ensemble avoir été beaucoup plus intense en 1962 qu'en 1963 ce qu'une différence dans la moyenne des températures entre les deux étés peut, peut-être expliquer.

Les augmentations subites d'azote dues, croyons-nous, à un enrichissement de l'horizon superficiel du sol par suite de l'ascension des solutions salines, telles que celles enregistrées sur la courbe du graphique III, sont synchrones d'un abaissement rapide du potentiel de fixation, pour la même raison que celle que nous avons indiquée précédemment : un accroissement de l'azote total du sol donne naissance à une activité des flores dénitrifiantes que la détermination du bilan d'azote par notre technique met en évidence.

CONCLUSION

Les considérations qui précèdent nous permettent donc de penser que les variations de ce que nous avons appelé indice de fixation de la terre, étudiées parallèlement avec les variations de la richesse en azote du sol, peuvent nous renseigner sur certains points de la dynamique de l'azote : migration des formes minérales d'azote, et variations de l'activité de la microflore fixatrice que nous sommes amenés à nous représenter comme discontinue.

La poursuite de cette étude s'orientera naturellement vers la détermination de la variation des proportions de l'azote minéral et de l'azote organique du sol, vers la recherche des substrats capables de provoquer les vagues exceptionnelles de fixation que nous avons notées, ainsi que vers l'estimation des microflores fixatrices qui se relayent dans l'espace et dans le temps, et concourent à maintenir le niveau d'azote d'un sol aux environs de la moyenne qui le caractérise.

Reçu pour publication en août 1964.

SUMMARY

A TECHNIQUE OF MEASUREMENT OF THE POTENTIAL NITROGEN FIXING CAPACITY OF A LAND, APPLIED TO INVESTIGATE THE BIOLOGICAL FIXATION IN THE FRENCH RICE FIELDS

A technique was devised which enables to measure what the author calls « the potential capacity » of a soil.

This technique was applied to researches about nitrogen fixation in soils of the Rhône delta region : rice fields, cultivated non hydromorphic lands or halophilous pastures.

The recording of thoses measures (potential fixing capacity), and the recording on the same graph of the measures of the total nitrogen of the soil, reveal some aspects of the nitrogen dynamics of those lands.

Important migrations of soil saline solutions occur suddenly and are, seemingly favoured by such climatic conditions as those causing evaporation. Those migrations originate a new distribution of the different forms of nitrogen in the soil, and, consequently, strong perturbations in the biological activities.

The nitrogen fixing flora acts in a discontinuous manner, narrowly depending upon the pertubations resulting from the above mentionned migrations, but mostly upon eventual sources of energetic materials. Its activity becomes sometimes particularly intensive, presumably after the liberation of simple glucids or aromatic compounds following cellulolytic activity, depending itself upon the presence of organic material such as straw or green manure.

This activity is immediately followed by a high increase of the nitrogen of the soil, but this increase is as temporary as was the cause which originated it, and stops as soon as the energetic material is consummed.

The physical and biological factors which control this phenomenon always tend to bring back the nitrogen content towards the average figure which is one of the most characteristic features of each soil.

ZUZAMMENFASSUNG

DIE AKTIVITÄT DER STICKSTOFFBINDER IN DEN BODEN DES CAMARGUE-DELTAS

Die Anwendung einer Technik zur Verwertung der Aktivität der bindenden Mikroflora, sowie die Aufzeichnung des Stickstoffgehaltes im oberen Bodenhorizont erlauben einige Punkte der Dynamik des Stickstoffs in den Böden der Camargue näher zu bestimmen.

Diese Böden sind scheinbar durch Migrationserscheinungen der Salzreserven des Bodens gekennzeichnet, die plötzlich einsetzen, und eine Neuverteilung der Stickstofformen in den verschiedenen Horizonten herbeiführen, die Bakterientätigkeit stark stören.

Die bindende Mikroflora wirkt mit Unterbrechungen, in strenger Abhängigkeit der Faktoren, die ihr ein Substrat liefern können, wird aber auch durch Konkurrenz-Mikrofloren gehemmt.

Ausnahmsweise gibt es sehr kurze Perioden höchster Aktivität, ohne Zweifel durch Massenauftreten eines Substrats hervorgerufen, z. B. Stroh, das einen gewissen Zersetzungsgrad erreicht hat. Diese Perioden wirken sofort auf den Stickstoffreichtum des betreffenden Horizonts ; der Anstieg ist jedoch von kurzer Dauer, ebenso wie die Erscheinung die ihn hervorrief ; die verschiedenen physikalischen Faktoren sowie die biologische Tätigkeit erstreben dauernd den Stickstoffreichtum an den verschiedenen Punkten des Bodens auf einen ihn kennzeichnenden Mittelwert zurückzuführen.

РЕЗЮМЕ

Об активности закрепителей азота в дельтовых почвах Камарга.

ТЕРЕЗА РУКЭРОЛЬ (Монпелье).

Применение технических приемов для оценки активности азотозакрепляющей микрофлоры и регистрация величин накоплений азота в поверхностном горизонте почвы, дали возможность уточнить некоторые пункты динамики азота в почвах Камарга.

Явления миграции, внезапные образования запасов соли вызывающие перераспределение азота в различных слоях почвы и сильно нарушающие активность бактерий, являются как-будто характерными для этих почв.

Находясь в тесной зависимости от факторов способных предоставить ей субстрат, или-же будучи подвержена ингибиционному действию конкуррирующих с ней микрофлор, азото-закрепляющая микрофлора действует с перерывами.

Бывают у ней, правда, в виде исключения, краткие периоды сильной активности, без сомнения вызванные появлением массовых количеств субстрата, источником которого может являться, например, солома разложившаяся до некоторой степени. Периоды эти немедленно отзываются на количествах азота содержащегося в данном горизонте; но отмеченное увеличение исчезает также быстро, как и проходит явление, которое его вызвало, ибо различные факторы физического порядка, также как и биологическая активность все время стремятся вернуть запасы азота разных пунктов почвы к характеризующей их средней величине.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AUGIER J., 1956. A propos de la numération des *Azotobacter* en milieu liquide. *Ann. I. P.*, **91**, 759.

BROWN R., 1960. The Plant cell and its inclusions. Plant Physiology ed by Steward. Academic press New York and London, p. 46.

CARNAHAN J. and CASTLE J. E., 1963. Nitrogen fixation. *Ann. Review of Plant Physiology*, **14**, 125-136.

DELWICHE C. C. and WIJLER J., 1956. N. symbiotic nitrogen fixation in soil. *Plant et Soil*, 7, **2**, 113-129.

HAGEMEJER-FENGLEROWA W. B., 1963. Counting of *Azotobacter* in soil samples. Informations techniques de Microbiologie du sol., 3 janvier, 14-18.

PANASJAN A. K., ARUTJUNJAN R. Sh. et AVETISJAN N. A., 1961. Nouvelles données sur l'écologie des *Azotobacter*. *Akad. Naukarm. S. S. R. Dokl.*, 33, **3**, 135-8.

POCHON J. et de BARJAC H., 1958. Traité de Microbiologie des sols. Paris Dunod.

POCHON J. et TCHAN YT., 1947. Recherches sur la nutrition carbonée des *Azotobacter*. *Ann. I. P.*, **73**, 37.

POCHON J. et TCHAN YT., 1948. Recherches sur le cycle morphologique et l'appareil nucléaire des *Azotobacter*. *Ann. I. P.*, **74**, 182-1.

PRÉVOT A. R., 1961. Traité de systématique bactérienne. Dunod, Paris.

ROUQUEROL T., 1962. Sur le phénomène de fixation de l'azote dans les rizières de Camargue. *Ann. agron.*, 13, **4**, 325-346.

VON SCHREVEN D. A., 1963. The effect of some actynomycetes on the growth and N fixing power of *Azotobacter chroococcum*. *Plant and Soil*, 14, **1**, 1-19.

THORNTON H. G. and MEIKLE JOHN J., 1957. Soil microbiology. *Ann. Review of Microbiology*, II, 1957.

TSCHAPEK M. et GARBOVSKY A., 1953. Conditions du sol et profondeurs favorables à l'*Azotobacter*. IDIA, **61**, 9-11.

TSCHAPEK M. and GIAMBIAGI N., 1956. The formation of Liesegang's rings by *Azotobacter* due to O_1 inhibition. Vth International congress of soil science, Leopoldville, III, 97-103.

WEINBERG E. D. and BROOCKS J. I., 1963. Trace metal control of bacterial flagellation. *Nature*, **199**, 4894, 717-18.

WILSON Perry W., 1951. Biological nitrogen fixation. *Bacterial Physiology Werkman and Wilson.*

WINOGRADSKY S., 1949. Microbiologie du sol. Masson et Cie, Paris.

WURMSER R., 1930. Oxydations et réductions. Les Presses Universitaires de France, p. 5.

Ann. agron., 1964, **15** (6), 619-632.

APPLICATION DE LA THERMOGRAVIMÉTRIE A LA DÉTERMINATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DES SOLS

A. RICHER et P. MASSON
avec la collaboration technique de B. CHUDZINSKI

Laboratoire de Recherches de la Chaire de Chimie biologique, École nationale supérieure agronomique, Grignon (Seine-et-Oise)

SOMMAIRE

Après avoir indiqué quelques précautions opératoires concernant la thermogravimétrie, on rappelle les critiques de la méthode classique de dosage de la matière organique des sols par « perte au feu » et on montre les avantages de la thermobalance sur l'habituel four à moufle (possibilités de pesée à chaud du produit calciné renfermant éventuellement CaO et de détermination de l'eau de constitution de l'argile).

Divers types de sol ont été étudiés, choisis pour leurs teneurs aussi différentes que possible en argile, en matière organique et en calcaire. Des dosages auxiliaires de C et N permettent de fixer les coefficients de passage de ces éléments aux taux de matière organique déterminés pour chaque échantillon de sol ; les valeurs trouvées pour ces coefficients sont comprises dans les limites habituellement adoptées : elles permettent de penser que la méthode proposée pour le dosage de la matière organique des sols est susceptible d'une application générale.

INTRODUCTION

La simplicité et la rapidité de certaines techniques de détermination du taux de carbone organique des sols — celle de ANNE par exemple — ont sans doute contribué à l'abandon du dosage direct de la matière organique.

Cependant, du fait de la variation du rapport $\frac{\text{matière organique}}{\text{carbone}}$, il peut paraître souvent souhaitable de s'en rapporter à la teneur en matière organique plutôt qu'à la teneur en carbone, notamment en ce qui concerne d'éventuelles comparaisons entre différents horizons ou entre sols de types dissemblables.

Parmi les méthodes — toutes laborieuses et imprécises — de détermination directe de la matière organique, l'ancienne technique de la « perte au feu » nous a paru susceptible d'être améliorée par application de la thermogravimétrie.

I. — OBSERVATIONS SUR LA TECHNIQUE THERMOGRAVIMÉTRIQUE

Après une longue période au cours de laquelle quelques auteurs — tel M. GUICHARD dès 1923 — réalisèrent eux-mêmes d'ingénieux appareils, on trouve depuis quelques années dans le commerce des modèles perfectionnés de thermobalance. De ce fait, la thermogravimétrie (méthode d'étude des systèmes chimiques par variation de masse lors du chauffage d'un solide porté à des températures déterminées — dont les précurseurs avaient montré tout l'intérêt) s'est rapidement étendue : elle peut être considérée actuellement comme une nouvelle méthode classique de chimie analytique (CHARLOT, 1961).

Nos expériences ont été réalisées à l'aide d'une thermobalance Chevenard à enregistrement photographique ; nous croyons utile d'attirer d'abord l'attention sur quelques précautions qu'il convient de prendre dans l'utilisation de cet appareil. La température de l'atmosphère du four est prise au voisinage de la substance étudiée, contenue dans un creuset, au moyen d'un couple thermoélectrique platine — platine rhodié à 10 p. 100 de rhodium. Pour obtenir des déterminations correctes il ne suffit pas de relier le thermocouple à un millivoltmètre sensible, fût-ce au moyen de fils de compensation ; il faut aussi utiliser un montage potentiométrique en tenant compte des variations de la température du laboratoire. Cependant, dans l'étude entreprise, un pyromètre à correction automatique de zéro serait sans doute suffisant.

Un dispositif spécial de l'appareil permet d'inscrire sur les thermogrammes des repères de température à des instants arbitrairement choisis.

La détermination précise de la variation totale de masse (perte ou gain) des substances soumises à la pyrolyse — d'après la différence entre les ordonnées du début et de la fin de décomposition appréciée sur le thermogramme — est toujours délicate. Elle nécessite d'abord le tracé d'un système d'axes de références (une horizontale correspondant, par exemple, à la perte de masse nulle, et une verticale pour les ordonnées) dont la mise en place introduit déjà une cause d'erreur. L'étalonnage en masse se fait, l'essai terminé, en déposant sur une petite plate-forme solidaire de l'équipage mobile supportant le creuset, une surcharge connue qui entraîne une remontée du spot, enregistrée sur le papier photographique (55 mm pour une surcharge de 100 mg). Si on admet que les mesures de longueur peuvent être faites au 1/10 de mm, on peut commettre ainsi une erreur absolue de l'ordre de 4/10 de mg dans les déterminations de variations de masse, compte tenu de l'erreur faite dans l'étalonnage lui-même. Cependant, pour obtenir cette précision, une correction est nécessaire dans le cas des essais à température croissante. En effet lorsqu'on effectue un essai à blanc avec un produit inerte tel que du sable calciné, on enregistre un diagramme rectiligne qui n'est *pas horizontal* mais légèrement ascendant.

Cette montée du spot (correspondant à une descente du creuset) est due notamment, ainsi que le précise la notice explicative de l'appareil :

1° à une réduction de la poussée d'Archimède du gaz du four sur le creuset, son contenu et son support, puisque la densité de l'atmosphère intérieure du four diminue quand la température s'élève ;

2° à une diminution de la poussée de l'huile baignant les amortisseurs solidaires de l'équipage mobile ; cette diminution est due évidemment à une petite élévation de température résultant du voisinage du four.

Quand la température du four passe de 20°C environ — température du laboratoire — à 1 000°C, on constate sur le diagramme, pour des essais dans l'air et portant sur 1 g de sable calciné, une montée correspondant à 2 mg environ, quantité que nous ajouterons donc uniformément aux pertes de masse apparentes de nos essais. Pour un essai terminé avant ou après 1 000°C, il est facile de calculer la correction qu'il convient d'appliquer puisqu'elle est proportionnelle à la température.

Il est possible également de déterminer la variation totale de masse *expérimentalement*, en laissant, après l'essai, refroidir le four jusqu'à la température du seuil de décomposition, connue par une expérience préalable, et en enregistrant le palier, horizontal cette fois, correspondant à cette même température. Pour que cette méthode, longue mais plus rigoureuse que la précédente, soit utilisable, il faut évidemment qu'aucune réaction (par exemple une réabsorption du CO_2 de l'air et une réhydratation comme ce serait le cas dans nos expériences) n'ait lieu entre le produit de la pyrolyse et l'atmosphère du four lors de l'abaissement de température.

Signalons enfin que si certaines précautions opératoires que nous avons décrites antérieurement (RICHER, 1960 *a*) sont respectées, on constate que les expériences faites à la thermobalance sont reproductibles, c'est-à-dire que des courbes successives obtenues dans des *conditions expérimentales identiques* sont constamment superposables. De nombreuses conditions expérimentales ont en effet une influence sur la forme des thermogrammes. On ne devra jamais omettre de les mentionner ; ce sont : la masse de l'échantillon, son état (poudre plus ou moins fine), sa disposition dans le creuset (tas ou couche par exemple), son tassement, la nature et la forme du creuset, la vitesse d'ascension de la température, et enfin la nature du gaz de l'atmosphère du four (air, azote, gaz carbonique...).

Il résulte de ce que nous venons de préciser qu'il n'est pas indispensable d'effectuer systématiquement les essais à la thermobalance en double ; des différences éventuelles dans les courbes de pyrolyse ne peuvent être dues qu'à une hétérogénéité de l'échantillon — hétérogénéité dont il conviendra toujours de se méfier, plus particulièrement encore dans le cas d'essais portant sur le sol.

II. — CRITIQUE DE LA MÉTHODE DITE « DE LA PERTE AU FEU » POSSIBILITÉS DE LA THERMOGRAVIMÉTRIE

On sait que la « perte au feu » telle qu'elle est habituellement réalisée dans un four à moufle (chauffage à 850°C pendant une demi-heure) ne permet, sauf dans quelques cas particuliers — celui des terres siliceuses notamment — qu'une estimation grossière et souvent erronée de la teneur du sol en matières organiques. Ce mode de détermination est à rejeter pour les terres calcaires [1] et les sols pauvres en matière organique.

Nous rappellerons d'abord les nombreuses sources d'erreur de cette méthode

[1] Dans une récente publication (*J. Soil Sci.*, vol. 15, mars 1964), D. F. BALL examine exclusivement le cas des sols non calcaires.

qui justifient ces affirmations restrictives de DEMOLON (DEMOLON, 1960). La perte de masse d'un échantillon de sol soumis à la calcination est due :

1° à la combustion de la matière organique ;

2° au départ de l'eau hygroscopique de l'échantillon et de l'eau de constitution de l'argile ;

3° à la décomposition des carbonates éventuellement présents (1).

Le dosage de l'eau hygroscopique est déjà conventionnel. Dans le procédé le plus habituel, on porte l'échantillon de sol à l'étuve à 105°C ; mais si on veut obtenir un poids constant, il faut chauffer un temps très long et une erreur par excès est alors à craindre par suite de phénomènes de décomposition et d'oxydation de la matière organique (LOCKET et BARRETT, 1962). On peut d'ailleurs penser que l'argile est le constituant du sol qui retient le plus énergiquement l'eau ; or si, comme nous l'avons fait, on porte à 105°C un échantillon d'argile, on constate que sa perte de masse cesse très rapidement, pratiquement après une heure et demie pour une prise d'essai de 500 mg.

Pour déterminer l'humidité de nos échantillons de sol — préalablement séchés à l'air — nous les avons maintenus 3 heures seulement à l'étuve à 105°C ; on constate d'ailleurs que la perte de masse au-delà de 3 heures est minime et négligeable. Les résultats donnés par cette technique simple sont très voisins de ceux obtenus par entraînement de l'eau par co-distillation avec du toluène ou du xylène, procédé que certains auteurs considèrent comme le meilleur. Signalons à ce propos que selon ces mêmes auteurs, la méthode de Karl FISCHER pourtant très générale, paraît donner des résultats trop forts ; cette anomalie ne semble pas encore avoir reçu d'interprétation (LOCKET et BARRETT, 1962).

En ce qui concerne l'eau de constitution de l'argile (2) — terme correctif dont la valeur peut être grande dans le cas des terres très argileuses — on admet dans nos régions tempérées que le rapport $\frac{\text{eau combinée}}{\text{argile}} = 10{,}5$ donne des résultats acceptables surtout pour les terres pauvres en argile (BRUNEL, 1948 *a*). En fait ce rapport varie (de 7 à 13) avec la nature de l'argile et nous avons pris soin de le déterminer directement sur ce constituant isolé à partir de chaque type de sol étudié. Nous croyons devoir signaler à ce propos que nos échantillons d'argile extraits du sol selon la méthode internationale d'analyse mécanique contenaient toujours de la matière organique — en quantité variable, souvent importante, jusqu'à 4 p. 100 — qui avait échappé à la destruction lors du traitement préalable à l'eau oxygénée. Nous avons donc pris la précaution de retraiter soigneusement par ce réactif chaque argile après son isolement, avant d'en déterminer à la thermobalance le taux d'eau de constitution. Les valeurs ainsi trouvées, indiquées dans le tableau 1, s'échelonnent entre 9,7 et 11 p. 100 d'argile séchée à 105°C, alors que sans la précaution que nous venons d'indiquer nous avions obtenu des taux anormalement élevés, parfois supérieurs à 14 p. 100.

(1) La décomposition ou la volatilité d'autres sels — sulfates, carbonate de sodium, chlorure de sodium — ne sera pas prise en considération : leur présence dans le sol n'est pas générale ; leur dissociation a été étudiée par R. GUENNELON (*Chimie anal.*, vol. 39, n° 9, septembre 1957).

(2) Le thermogramme d'une argile séchée à l'air — donné par un essai en température croissante — ne présente aucun palier aux environs de 100°C ; par conséquent cette distinction classique « eau de constitution », « eau hygroscopique » n'est pas, selon nous, dépourvue de tout caractère conventionnel mais cette difficulté est sans incidence sur l'évaluation du taux de matière organique, objet de notre étude.

Nous nous sommes demandé si les limons ne présenteraient pas également une perte de poids à la pyrolyse. Une investigation thermopondérale nous a montré qu'il en était bien ainsi. Cette perte de masse, dont nous tiendrons compte, est due sans doute à quelque souillure des limons par une petite quantité d'argile ; elle est généralement faible, de l'ordre de 1,5 p. 100, avec une valeur anormalement élevée, 2,2 p. 100, dans le cas d'une terre de Bretagne (tabl. 1).

TABLEAU I

Eau de constitution

(p. 100 de produit séché à 105°C)

Origine des sols	Argile	Limon
Bretagne	10,7	2,2
Plateau de Langres	10,0	1,4
Brenne sol sableux	10,8	1,5
Brenne sol argileux	10,8	1,5
Confolens	11,0	2,0
Limon des plateaux (Grignon)	10,0	1,4
Parcelles « Dehérain »	9,7	1,4

La présence de calcaire, enfin, rend l'habituelle méthode par « perte au feu » critiquable car, dans ce cas, on ne peut accorder aucun crédit à la pesée finale. En effet, d'une part, il peut arriver que la décomposition des carbonates ne soit pas totale si on ne calcine pas assez longtemps, si on calcine à température trop basse ou dans un four à moufle mal ventilé à l'intérieur duquel règne une certaine tension de CO_2 ; d'autre part, la chaux apparue lors de la pyrolyse s'hydrate et se recarbonate très rapidement lors du refroidissement du produit de calcination, préalable à sa pesée. Dans l'une ou l'autre éventualité — (les deux pouvant se trouver réalisées simultanément) — la pesée finale est trop forte et la correction qui consiste à retrancher le poids de CO_2 correspondant aux carbonates est toujours trop grande et conduit souvent à des taux de matière organique négatifs (1). Ces difficultés majeures disparaissent si on effectue la pesée finale *à chaud*, ce qui se trouve réalisé par l'emploi de la thermobalance.

III. — TECHNIQUE PROPOSÉE

La technique suivante tient compte des diverses considérations et précautions envisagées ci-dessus.

Une prise d'essai de 1 g de sol séché à l'air, passant au tamis AFNOR 24 est soumise à l'analyse thermogravimétrique dans l'air avec une vitesse de chauffage de 100°C/heure environ jusque

(1) Une calcination à basse température — 450°-500°C — laisserait $CaCO_3$ intact mais la méthode ne serait pas générale puisque $MgCO_3$ est déjà décomposé à cette température. On a proposé aussi de doser les carbonates non décomposés dans la terre calcinée, mais la présence de chaux libre rend la pesée de la prise d'essai sujette à caution.

vers 900°C (1). On obtient la quantité de matière organique en retranchant de la perte totale de poids la somme (poids de l'eau hygroscopique + poids de l'eau de constitution de l'argile et du limon + poids du gaz carbonique des carbonates éventuellement présents).

— L'eau hygroscopique est déterminée, comme il a été indiqué, par séchage 3 heures à l'étuve à 105°C.

— L'argile et le limon sont isolés selon la technique de la méthode internationale d'analyse mécanique des sols.

L'argile séparée par trois siphonnages est ensuite traitée soigneusement par l'eau oxygénée à 30 volumes.

L'eau de constitution de l'argile et celle du limon sont déterminées à la thermobalance : les prises d'essai sont d'abord maintenues 3 heures à 105°C avant d'être portées à 900°C ; la différence d'ordonnées des deux paliers donne le résultat cherché. (La figure 1 reproduit quelques uns de nos thermogrammes d'argile.)

— Les carbonates éventuellement présents sont dosés au calcimètre Bernard en observant les précautions indiquées par COLLIER (1948).

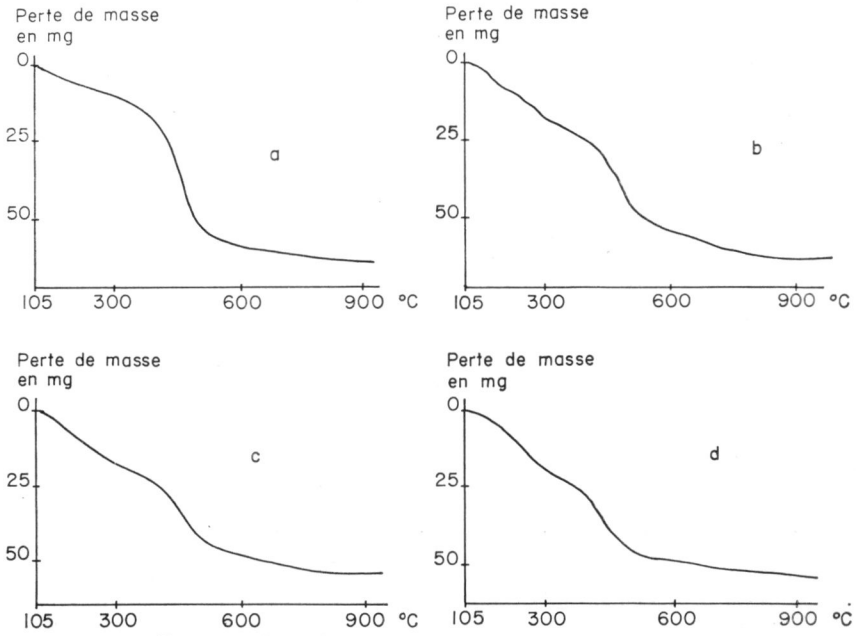


FIG. 1. — *Détermination de l'eau de constitution des argiles*

Les argiles sont d'abord maintenues 3 h à 105°C (la partie de courbe correspondant à ce traitement n'est pas reproduite) puis chauffées, dans l'air, à la vitesse de 150°C/h.

La figure 1 *a* correspond à 606 mg d'argile, séchée à 105°, isolée de la terre de Brenne argileuse.

— 1 *b* correspond à 605 mg d'argile, séchée à 105°, isolée de la terre de Confolens.

— 1 *c* correspond à 573 mg d'argile, séchée à 105°, isolée du sol de la parcelle Dehérain, n° 1.

— 1 *d* correspond à 585 mg d'argile, séchée à 105°, isolée du sol du Plateau de Langres, n° 1.

IV. — SOLS ÉTUDIÉS

Il nous a paru indispensable de nous rendre compte si la technique que nous proposons était susceptible de s'appliquer à des sols de constitutions physiques très diverses. Notre expérimentation a pour cela porté sur des sols ayant des teneurs en matière organique, en argile et en calcaire soit moyennes, soit très faibles ou encore anormalement élevées (sols de Grignon, Bretagne, Plateau de

(1) Nous avons utilisé un creuset de platine de forme cylindrique, d'un diamètre de 20 mm et de 9 mm de hauteur, à parois minces (0,2 mm) ; terre en couche uniforme et légèrement tassée.

Langres, Brenne, Confolens). Inversement il nous a semblé intéressant d'expérimenter aussi sur divers échantillons de même origine, de teneurs voisines en argile et assez comparables en calcaire mais renfermant des taux variables de matière organique ; ce sont les « parcelles Dehérain » de la Station agronomique de Grignon qui nous ont servi pour cette étude.

Les résultats de l'analyse mécanique de ces différents sols sont donnés dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Résultats de l'analyse mécanique
(p. 1 000 de terre séchée à l'air)

Origine des sols	Argile (1) (séchée à 105°C)	Limon (séché à 105°C)	Sable	Calcaire
Bretagne n° 1	114	140	594	0
Bretagne n° 2	106	141	592	0
Plateau de Langres n° 1	373	218	255	38
Plateau de Langres n° 2	295	220	146	200
Brenne sol sableux	54	83	800	0
Brenne sol argileux	545	142	205	0
Confolens	116	225	597	5
Limon des plateaux (Grignon) sol	192	154	555	7
Limon des plateaux (Grignon) sous-sol	165	197	557	3
Parcelles « Dehérain »				
n° 1 (fumier seul)	212	150	448	86
n° 3 (NPK)	214	135	495	56
n° 4 (sans engrais depuis 1902)	203	140	501	64
n° 5 (sans engrais depuis 1875)	207	144	515	54
n° 7 (NK, sans P)	218	150	484	61
n° 9 (NP, sans K)	210	147	515	42
n° 14 (sans engrais depuis 1931)	226	156	485	32
n° 18 (fumier seul)	226	148	548	66
n° 48 (sans engrais depuis 1931)	213	135	478	62
n° 82 (PK, sans N)	216	156	503	26
n° 84 (sans engrais depuis 1902)	208	144	502	36

(1) Il s'agit de l'argile « corrigée », compte tenu de la surcharge en matière organique,

V. — THERMOGRAMMES ET RÉSULTATS

La figure 2 reproduit un thermogramme pour chaque type de sol étudié. Le tableau 3 donne le taux de matière organique de nos différents échantillons et les valeurs des divers facteurs permettant sa détermination. (Les nombres des colonnes 3 et 4 — eau de constitution de l'argile et du limon — sont calculés d'après les taux rapportés dans le tableau 2 ; ceux de la colonne 5 — poids de CO_2 — d'après les taux de calcaire (donnés dans ce même tableau).

Remarque. Si pour chaque échantillon de sol, on effectue la somme des constituants physiques — eau hygroscopique et matière organique comprises — on trouve

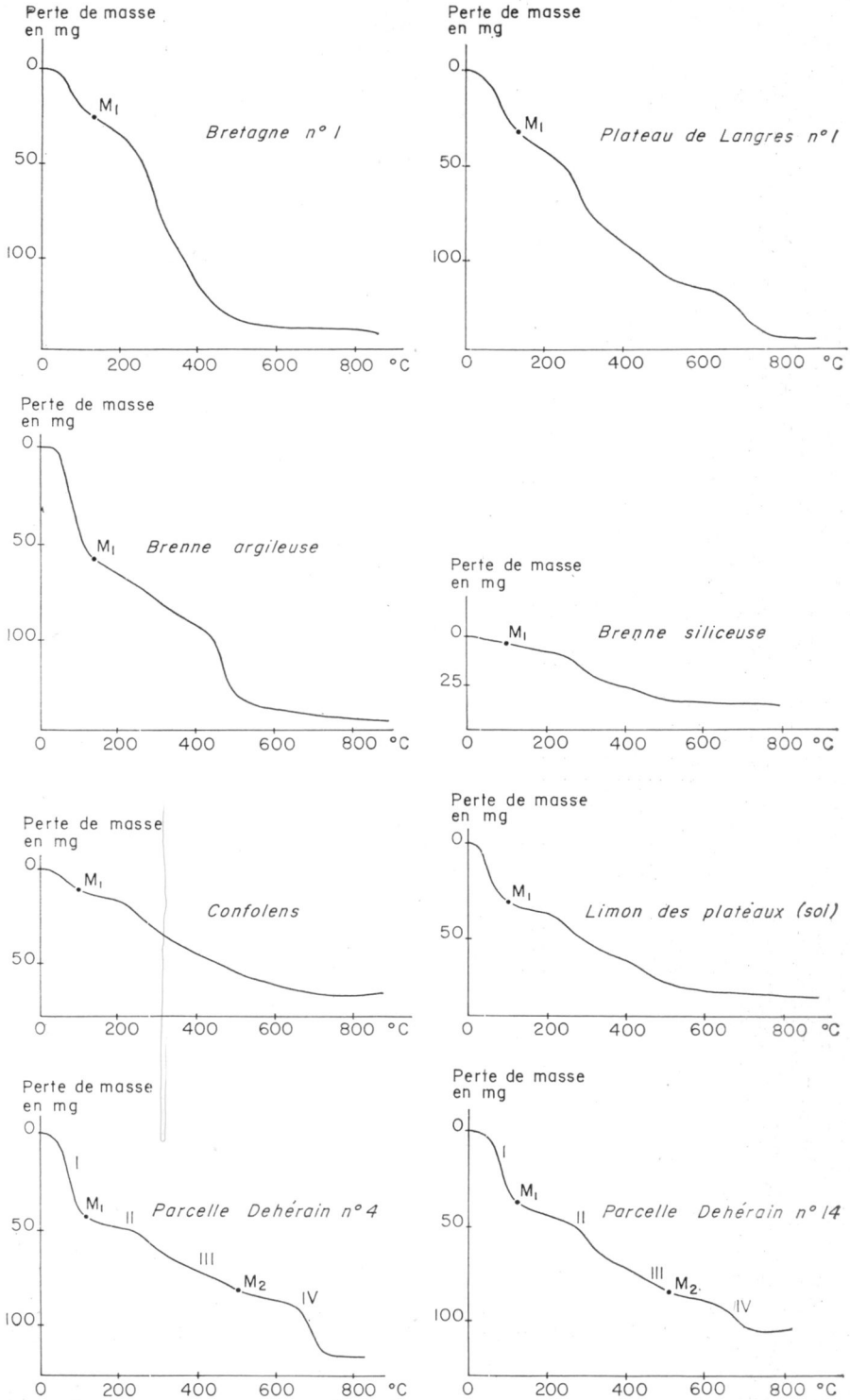


FIG. 2. — *Courbes de pyrolyse de sol effectuées dans l'air à la vitesse de chauffage de* 100°C/h

Les prises d'essai de terre, séchée à l'air, sont de 1 g sauf celle de la terre de Confolens qui est de 1,5 g.
Les thermogrammes présentent tous 3 vagues — la troisième étant plus ou moins bien marquée — auxquelles s'en ajoute une quatrième dans le cas des sols calcaires.

des totaux qui sont toujours inférieurs à 1 000, très souvent voisins de 960, les 40 p. 1 000 manquants ayant été dissous par les réactifs (HCl, NaOH) utilisés dans la méthode internationale d'analyse mécanique (BRUNEL, 1948 *b*). On peut penser que c'est surtout le taux d'argile qui est entaché d'une erreur par défaut, le limon et le sable de nature siliceuse, n'étant que peu attaqués par HCl dilué. Mais selon nous, s'il était possible d'isoler l'argile sous sa forme réelle, telle qu'elle existe dans

TABLEAU 3

Taux de matière organique déduit de la perte de masse par pyrolyse
(p. 1 000 de terre séchée à l'air)

Origine des sols	Perte totale de masse	Humidité	Eau de constitution de l'argile	Eau de constitution du limon	Poids de CO_2	Somme 2 + 3 + 4 + 5	Matière organique (1 — 6)
	1	2	3	4	5	6	7
Bretagne n° 1	138,9	22,8	12,2	3,1	0	38,1	100,8
Bretagne n° 2	138,0	22,5	11,3	3,1	0	37,4	101,1
Plateau de Langres n° 1	142,6	40,0	37,3	3,0	16,7	97,0	45,6
Plateau de Langres n° 2	204,7	33,0	29,5	3,1	88,0	153,6	51,1
Brenne sol sableux	36,0	7,3	5,8	1,2	0	14,3	21,7
Brenne sol argileux	143,4	58,0	58,9	2,1	0	119,0	24,4
Confolens	45,8	9,6	12,7	4,5	2,2	29,0	16,8
Limon des plateaux (Grignon) sol	82,0	29,4	19,2	2,1	3,1	53,8	28,2
Limon des plateaux (Grignon) sous-sol	60,3	20,0	17,1	2,7	1,3	41,1	19,2
Parcelles « Dehérain »							
n° 1 (fumier seul)	131,5	39,5	20,6	2,1	36,5	98,7	32,8
n° 3 (NPK)	117,5	47,5	20,7	1,9	24,6	94,7	22,8
n° 4 (sans engrais depuis 1902)	118,5	45,0	19,7	2,0	28,2	94,9	23,6
n° 5 (sans engrais depuis 1875)	103,9	35,5	20,1	2,0	23,8	81,4	22,5
n° 7 (NK, sans P)	111,7	32,7	21,1	2,1	26,7	82,6	29,1
n° 9 (NP, sans K)	101,2	33,2	20.4	2,1	18,5	73,2	28,0
n° 14 (sans engrais depuis 1931)	106,6	38,6	21,9	2,2	14,1	76,8	29,8
n° 18 (fumier seul)	123,2	41,2	21,9	2,1	29,0	94,2	29,0
n° 48 (sans engrais depuis 1931)	135,2	54,7	20,7	1,9	27,3	104,6	30,6
n° 82 (PK, sans N)	85,0	30,0	20,9	2,2	11,6	64,7	20,3
n° 84 (sans engrais depuis 1902)	107,4	48,0	20,2	2,0	15,8	86,0	21,4

le sol, on trouverait pour l'eau de constitution un taux inférieur à celui que nous avons déterminé correspondant à l'argile H séparée. Le terme correctif que l'on pourrait alors en déduire risquerait d'être voisin de celui que nous donnons dans la 3e colonne du tableau 3, de telle sorte que le taux calculé de matière organique serait pratiquement inchangé. Si par contre, comme il est généralement préconisé (BRUNEL. 1948 *c*), on répartissait les 40 p. 1000 manquants entre les divers constituants, le calcul du taux de matière organique donnerait alors des valeurs légèrement inférieures.

Dans le tableau 4 enfin, on trouvera pour chaque échantillon le taux de carbone (déterminé par oxydation bichromique en milieu sulfurique, technique de ANNE) et celui d'azote (déterminé par la méthode de Kjeldahl (MOREL et *al.*, 1956)) con-

frontés avec le taux correspondant de matière organique, tous ces résultats étant exprimés par rapport à la terre sèche. Les colonnes 4 et 5 de ce tableau donnent respectivement les valeurs des rapports $\frac{\text{matière organique}}{\text{carbone}}$ et $\frac{\text{matière organique}}{\text{azote}}$. Le premier reste compris entre les valeurs limites habituellement admises ; en effet, il ne s'abaisse jamais à 1,72 — valeur qui correspond à l'acide humique précipitable et qui est toujours dépassée. De même, la plus grande de nos valeurs, 2,27, est inférieure à celle que l'on considère comme la plus élevée possible, 2,5 (DEMOLON, 1960).

TABLEAU 4

Rapports Carbone — Azote — Matière organique

Origine des sols	Mat. organique	Carbone	Azote	Matière organique	
	(p. 1000 de terre séchée à 105 °C)			Carbone	Azote
Bretagne n° 1	103	47,2	3,70	2,18	27,8
Bretagne n° 2	103	48,4	4,12	2,13	25,0
Plateau de Langres n° 1	47	25,5	2,45	1,84	19,2
Plateau de Langres n° 2	53	28,0	2,76	1,89	19,2
Brenne sol sableux	22	11,0	0,93	2,00	23,6
Brenne sol argileux	26	13,7	1,22	1,90	21,3
Confolens	17	9,7	0,80	1,75	21,2
Limon des plateaux (Grignon) sol	29	16,7	1,54	1,74	18,8
Limon des plateaux (Grignon) sous-sol	20	8,8	0,86	2,27	23,2
Parcelles « Déhérain »					
n° 1 (fumier seul)	34	16,0	1,81	2,12	18,8
n° 3 (NPK)	24	11,7	1,35	2,05	17,8
n° 4 (sans engrais depuis 1902)	25	12,3	1,39	2,03	18,0
n° 5 (sans engrais depuis 1875)	23	10,9	1,27	2,11	18,1
n° 7 (NK, sans P)	30	14,5	1,62	2,07	18,5
n° 9 (NP, sans K)	29	13,9	1,56	2,09	18,6
n° 14 (sans engrais depuis 1931)	31	16,0	1,80	1,94	17,2
n° 18 (fumier seul)	30	14,6	1,69	2,05	17,7
n° 48 (sans engrais depuis 1931)	32	17,1	1,90	1,87	16,8
n° 82 (PK, sans N)	21	11,1	1,23	1,89	17,1
n° 84 (sans engrais depuis 1902)	22	11,1	1,28	1,98	17,2

Nos deux valeurs extrêmes du deuxième rapport — 27, 8 et 16,8 — sont données respectivement par une terre de Bretagne très riche en matière organique, présentant un rapport C/N élevé — 12,7 — et par une terre — provenant d'une parcelle « Dehérain », sans engrais depuis 1931 — de rapport C/N = 9,0 : elles paraissent donc plausibles.

En ce qui concerne plus précisément les parcelles « Dehérain », le rapport $\frac{\text{matière organique}}{\text{carbone}}$ varie seulement de 1,87 à 2,12, avec 2 comme moyenne. On peut donc remarquer que la fumure, pourtant très différente selon les parcelles (MOREL

et *al.*, 1956) n'aurait que peu d'influence sur la composition de la matière organique du sol, et dès lors penser que le produit C × 2 (la détermination du C organique étant facile et rapide) donnerait une valeur approchée du taux de matière organique de ces parcelles.

VI. — ANALYSE DES THERMOGRAMMES

Quel que soit le type de sol, la courbe de pyrolyse a la même forme générale : elle présente trois « vagues » I, II, III ; lorsque la terre est calcaire, il s'en ajoute une quatrième (IV) (fig. 2). On voit que *les pertes de masse successives ne sont séparées par aucun palier* horizontal bien que nous ayons pris soin de réaliser nos essais dans des conditions expérimentales favorables à l'apparition de cette intéressante particularité (faible vitesse de chauffage et finesse de l'échantillon). Malgré cette difficulté, l'examen direct des courbes permet cependant deux déterminations sensiblement quantitatives. En effet, la première chute de masse très rapide est due au départ de l'eau hygroscopique. Si on reporte alors sur chaque courbe — compte tenu de l'étalonnage mentionné plus haut — le taux correspondant de l'eau hygroscopique, déterminé à l'étuve, on obtient des points tels que M_1 qui se placent assez bien au point de courbure maximum de la première concavité du diagramme. Cette remarque permet donc la détermination graphique de l'humidité d'un échantillon directement sur son thermogramme. Ce qui vient d'être dit s'applique de la même manière au calcaire : c'est ainsi que la comparaison des deux dernières courbes de la figure 2 montre qu'elles se rapportent à des échantillons dont l'un présente une teneur en calcaire double de l'autre.

En ce qui concerne la matière organique, TURNER et SCHNITZER (1962) ont montré que 50 mg de ce constituant — quantité tout à fait comparable à celles présentes dans nos prises d'essai — se décomposaient entre 110°C et 600°C environ : si on se reporte alors à la figure 1, on s'aperçoit que c'est justement dans ce même intervalle de température que l'argile perd la majeure partie de son eau de constitution. Par conséquent, lorsque l'on soumet un échantillon de sol à la pyrolyse, la matière organique et l'argile manifestent simultanément une perte de masse ; de plus les carbonates éventuellement présents commencent à se décomposer vers 550°C (A. RICHER, 1960 *b*), alors qu'à cette température toute l'eau de constitution de l'argile n'est pas encore éliminée (fig. 1).

Cette simultanéité dans la décomposition des divers constituants nous paraît donc écarter toute possibilité d'évaluation de la teneur en matière organique à l'aide des seuls thermogrammes. Sur ce point, nous sommes en désaccord avec SCHNITZER et ses collaborateurs (1959) [1], sauf toutefois dans le cas d'essais relatifs à un ensemble d'échantillons — tels que ceux provenant des parcelles « Dehérain » de la Station agronomique de Grignon — présentant des taux voisins d'argile. Dans ce cas particulier, en effet, si on représente (fig. 3) la variation de la teneur T en matière orga-

[1] SCHNITZER, WRIGHT et HOFFMANN paraissent avoir été les premiers — en 1959 — à s'intéresser au dosage thermogravimétrique de la matière organique des sols. Leurs courbes de pyrolyse (qui semblent avoir été obtenues dans des conditions expérimentales voisines des nôtres) présentent des paliers et la teneur de matière organique est alors évaluée directement d'après la différence d'ordonnées entre le premier et deuxième palier.

nique en fonction de la différence d'ordonnées d des points M_1 et M_2 (1), M_2 étant le point de courbure maximum de la troisième concavité du thermogramme (fig. 2), les divers points se placent assez bien sur une droite — ainsi que l'on pouvait s'y

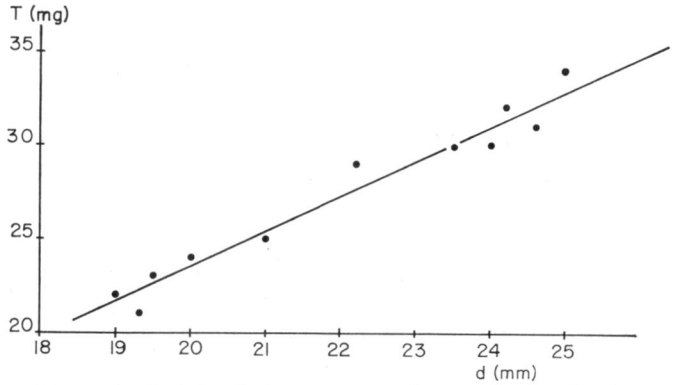


FIG. 3. — *Variation de la teneur en matière organique en fonction de la différence d'ordonnées des points M_1 et M_2 des thermogrammes*

attendre. La détermination approximative du taux de matière organique d'un échantillon quelconque — à la condition toutefois, répétons-le, qu'il appartienne à une collection de sols présentant des taux voisins d'argile — devient alors simple : il suffit de mesurer sur le thermogramme de cet échantillon la différence d'ordonnées des points M_1 et M_2 et de déterminer, à l'aide d'un graphique obtenu comme nous venons de le préciser, la valeur de T qui lui correspond.

CONCLUSION

L'application de la thermogravimétrie au dosage de la matière organique des sols offre deux possibilités intéressantes :

1° pesée très sûre du produit calciné même s'il renferme CaO, la pesée réalisée automatiquement *à chaud* mettant à l'abri d'une réhydratation et d'une recarbonation de cet oxyde.

2° détermination de l'eau de constitution de l'argile de chaque échantillon, terme correctif qui peut être grand et qu'il importe de connaître avec précision.

La méthode proposée a été appliquée à des types de sols très divers renfermant des quantités de matière organique, d'argile et de calcaire soit très faibles, soit anormalement élevées.

Les taux de matière organique ainsi déterminés, confrontés avec les taux correspondants de carbone et d'azote donnent des rapports $\frac{\text{matière organique}}{\text{carbone}}$ et $\frac{\text{matière organique}}{\text{azote}}$ dont les valeurs se situent entre les limites généralement admises. On peut donc penser que l'usage de la thermobalance au lieu de l'habituel four à

(1) L'abscisse de M_2 est d'environ 500°C (fig. 2) ; à cette température, la combustion de la matière organique est sans doute très avancée et la majorité de l'eau de constitution de l'argile est éliminée.

moufle permet de rendre générale et plus sûre l'ancienne méthode dite « de la perte au feu », mais il faut néanmoins souligner que la technique proposée — longue et délicate à cause des multiples déterminations qu'elle nécessite — n'est pratiquement utilisable que pour des travaux de recherche.

L'analyse des thermogrammes permet la détermination simple de l'humidité et du calcaire mais non celle de la matière organique, sauf dans le cas d'une collection de sols de teneurs voisines en argile.

Reçu pour publication en décembre 1964.

SUMMARY

APPLICATION OF THERMOGRAVIMETRY TO THE DETERMINATION OF ORGANIC MATTER IN SOIL

Some precautions in the procedure of thermogravimetry are suggested, and the classical method of organic-matter determination by means of loss in ingition is critically discussed ; the advantages of the thermobalance over the conventional muffle furnace are stressed, such as weighing the hot product of calcination that contains CaO and determination of the structural water in clay.

The various soils investigated were selected according to the wide variations in their clay, organic matter and lime contents. Separate determinations of C and N allowed to establish the coefficients of these elements in terms of organic-matter ; values of these coefficients ranged within the limits generally accepted and suggest that the method of soil organic-matter determination proposed may be adopted for general use.

ZUZAMMENFASSUNG

ANWENDUNG DER THERMOGRAVIMETRIE ZUR BESTIMMUNG DER ORGANISCHEN MASSE DES BODENS

Nach Angabe einiger operativen Vorsichtsmassnahmen über Thermogravimetrie werden die Kritiken der klassischen Methode der Dosierung der organischen Masse durch « Feuerverlust » in Erinnerung gebracht, und die Vorteile der Thermobilanz gegenüber dem gewöhnlichen Muffelofen aufgezeigt (Möglichkeit einer Heissabwage des verglühten Produkts, das ev. CaO enthält and Bestimmung des gebundenen Wassers im Ton).

Es wurden verschiedene Bodentypen, mit so gross als möglichem Unterschied an org. Masse und an Kalk untersucht. Mittels Hilfsdosierungen des C und N kann man die Übergangskoeffizienten dieser Elemente zum Satz, der org. Masse, der für jede Bodenprobe bestimmt wurde, fixieren ; die für diese Koeffizienten gefundenen Werte sind in den allgemein angenommenen Grenzen begriffen ; man kann annehmen, dass diese Methode allgemeine Anwendung erfahren mag.

РЕЗЮМЕ

Применение термогравиметрии при определении органического вещества почв.

Р. РИШЕР и П. МАССОН.

Указав на некоторые оперативные предосторожности, которые необходимо соблюдать при применении термогравиметрии, авторы напоминают о критическом взгляде на метод дозажа органического вещества почв путем сжигания и доказывают преимущество термических весов над обычной муфельной печью (возможность взвешивания в горячем виде озоленного продукта содержащего CaO и определение входящей в состав глины влаги).

Авторы изучали различные типы почв, по возможности содержавших самые различные количества глины, органического вещества и известняка. При помощи воспомогательных анализов C и N были зафиксированы коэффициенты перехода этих элементов в определенные для каждой пробы почв количества органического вещества; величины, найденные для этих коэффициентов, находились в обычно принятых пределах; это позволило заключить, что метод предлагаемый для дозажа органического вещества почв может получить общее распространение.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BRUNEL A., 1948. Traité pratique de Chimie végétale, Tome II, *a*, 346 ; *b*, 299 ; *c*, 302.

CHARLOT G., 1961. Les méthodes de la Chimie analytique.

COLLIER D., 1948. A propos d'une critique sur la technique calcimétrique, *Ann. agron.*, 714.

DEMOLON A., 1960. Dynamique du sol, 447.

LOCKET G., BARRETT W., 1962. Dosage de l'eau dans les sols, *Nature*, 149-162.

MOREL R., RICHER A., MASSON P., 1956. Étude expérimentale de la variation du taux de matière organique du sol dans le champ d'expériences de la Station agronomique de Grignon, *Ann. agron.*, 187.

RICHER A., 1960. Pyrolyse de la calcite et de la dolomie dans l'azote et le gaz carbonique et recarbonatation des oxydes obtenus, Publications IRSID, Saint-Germain-en-Laye, Série A, nº 187, *a*, 14 ; *b*, 17.

SCHNITZER M., WRIGHT J., HOFFMAN J., 1959. Usage de la thermobalance dans l'analyse des sols et des argiles, *Anal. Chem., U. S. A.*, 31.

TURNER K., SCHNITZER M., 1962. Thermogravimétrie de la matière organique d'un podzol, *Soil Science*, 93.

Ann. agron., 1964, **15** (6), 633-649.

SPECTROPHOTOMÉTRIE DE FLAMME EN MILIEU OXINE APPLICATION AUX DOSAGES DU CALCIUM ET DU MAGNÉSIUM DANS LES SOLS ET LES VÉGÉTAUX

J. DELAS

avec la collaboration technique de C. MOLOT

Centre de Recherches agronomiques du Sud-Ouest, Pont-de-la-Maye (Gironde)

SOMMAIRE

L'addition d'hydroxy-8-quinoléine (oxine) à la solution pulvérisée dans la flamme a deux effets : augmentation de l'intensité de l'émission des métaux et diminution des interférences perturbant les déterminations. Les possibilités qu'offre cette méthode ont été étudiées, dans le cas des dosages de calcium et de magnésium dans les sols et les plantes.

INTRODUCTION

La photométrie de flamme est couramment employée, dans l'analyse des sols et des végétaux, pour les déterminations du sodium et du potassium ; la méthode est d'un usage moins fréquent pour le dosage du calcium, et tout à fait exceptionnel pour celui du magnésium ; elle se heurte en effet à des obstacles particulièrement sérieux lors des dosages d'alcalinoterreux.

— La première difficulté à résoudre est l'obtention d'une émission facilement mesurable aux taux de calcium et de magnésium existant dans les sols et les végétaux. Les dosages ne peuvent être effectués dans de bonnes conditions qu'avec des appareils disposant d'une flamme à température élevée (flammes O_2 — H_2 ou O_2 — C_2H_2), d'un système dispersif fin (prisme ou réseau), de récepteurs à haute sensibilité (photomultiplicateur d'électrons) et d'amplificateurs puissants.

— la deuxième difficulté provient de l'existence d'interactions dues à la présence d'ions gênants dans la solution à doser ; l'effet dépressif du phosphore sur

l'émission du calcium est bien connu en chimie végétale. Il faut souligner que l'importance des interférences dépend en partie de l'appareil utilisé : la température de la flamme et sa nature, le type de brûleur, les qualités optiques du photomètre interviennent (BURRIEL-MARTI et RAMIREZ-MUNOZ, 1957 ; FILCECK, 1959). On a essayé de résoudre ce problème de diverses façons : élimination des ions gênants par précipitation ou passage sur résine échangeuse d'ions, addition aux témoins ou aux solutions à doser de quantités connues du ou des éléments perturbateurs... Ces méthodes ne semblent pas d'une efficacité absolue dans tous les cas ; en augmentant le nombre de manipulations, elles accroissent le risque d'erreur et font perdre à la photométrie de flamme un de ses principaux avantages qui est la rapidité.

Aussi est-on souvent amené à doser calcium et magnésium par des méthodes faisant appel à des principes différents : colorimétrie et complexométrie. Cependant, des difficultés subsistent : les déterminations sont parfois longues et peu précises, elles peuvent être perturbées par de nombreuses interactions.

Mais récemment les problèmes posés par la photométrie de flamme du calcium et du magnésium semblent avoir reçu des solutions nouvelles.

Plusieurs auteurs ont signalé l'augmentation importante de l'intensité des émissions à la suite de l'addition à la solution à doser de substances organiques, telles qu'acétone, acides, alcools (SCHACHTSCHABEL et SCHWERTMANN, 1958 ; PINTA, 1962 ; WEST, 1964).

L'effet observé a été attribué à un changement de tension superficielle ou de viscosité de la solution modifiant le débit et la pulvérisation, ainsi qu'à une élévation de température de la flamme par combustion du produit organique.

De plus, l'exaltation de l'intensité de l'émission est souvent accompagnée d'une diminution des interférences, notamment des interférences dépressives (DEBRAS-GUEDON et VOÏNOVITCH, 1959 ; WEST et COOKE, 1960 ; WERNER, 1960).

L'effet dépressif du phosphore et de l'aluminium sur le dosage des alcalinoterreux ne paraît pas parfaitement expliqué (PINTA, 1962) ; il semble que dans la solution il se forme un composé thermostable — par exemple $CaAl_2O_4$ — qui, dans la flamme, ne se volatiliserait qu'imparfaitement : une partie du calcium échapperait au dosage (VAJNSTEIN et LEBEDEV, 1961).

Si telle est la cause de l'effet dépressif, il doit être possible de le supprimer ou de le diminuer en ajoutant à la solution un composé organique donnant avec le métal à doser un complexe assez stable, mais se détruisant facilement et entièrement dans la flamme.

Les substances qui ont été utilisées dans ce but sont diverses : glycérol (HEENEY, WARD et WILSON, 1962 ; D'AUZAC et DANJARD, 1964) ; alcool propylique (WERNER, 1960) ; acides acétique et oxalique, acétylacétone (VAJNSTEIN et LEBEDEV, 1961) ; E.D.T.A. (WEST et COOKE, 1960) ; E.G.T.A. (RIEBARTSCH, 1963).

DEBRAS-GUÉDON et VOÏNOVITCH (1959, 1961, 1962) emploient l'hydroxy-8-quinoléine ou oxine lors du dosage de minerais et de silicates ; l'addition d'oxine en solution acétique diminue les perturbations d'ordre chimique et exalte l'intensité de l'émission, d'autant plus que l'élément à doser est plus difficilement excitable : le dosage de l'aluminium par photométrie de flamme devient possible ; ces auteurs ont trouvé des correspondances satisfaisantes, pour de nombreux métaux, entre les résultats donnés par la photométrie de flamme en milieu oxine et ceux obtenus par d'autres méthodes.

Aussi a-t-il paru intéressant d'étudier les possibilités d'emploi de cette méthode pour les dosages du calcium et du magnésium dans les sols et les végétaux.

Dans ce but, l'influence de l'addition d'oxine sur les interactions les plus courantes a été déterminée, en solutions synthétiques ; puis, les résultats d'analyses de sols et de plantes, faites par photométrie de flamme en milieu oxine, ont été comparés à ceux obtenus par des méthodes de principe différent, en insistant plus particulièrement sur les dosages du magnésium.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

1. *Photomètre de flamme*

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Beckman DU type G 4 700, à batterie ; il est équipé d'un dispositif de flamme Beckman type G 9 200 (pulvérisateur-brûleur à injection directe). Le système monochromateur (prisme de Littrow) et les récepteurs (cellule photoélectrique et photomultiplicateur d'électrons) permettent de travailler à des sensibilités élevées, avec des largeurs de fente faibles.

Cet appareil a été employé par divers auteurs depuis une dizaine d'années pour déterminer le magnésium, en particulier dans les extraits de sols à l'acétate d'ammonium (SHAW et VEAL, 1956 ; ATTOE, 1959 ; WELLS et COREY, 1960 ; etc.).

La flamme O_2 — H_2 a été utilisée pour tous les dosages, car elle présente un fond spectral assez bas et ne risque pas d'encrasser le brûleur .

La flamme O_2 — C_2H_2 convient également ; elle est même préférée par certains utilisateurs à cause de sa température un peu plus élevée.

Les réglages de l'appareil pour les dosages en milieu oxine sont indiqués dans le tableau 1.

TABLEAU I

Conditions d'utilisation du spectrophotomètre de flamme du Beckman DU

Elément dosé	Pression du gaz (kg/cm²)		Longueur d'onde (mμ)	Solutions étalons (γ/ml)	Largeur de fente (mm)	Sensibilité (1)	Récepteur
	O_2	H_2					
Ca	1,05	0,35	422,7	0 à 100 ou 0 à 50	0,015 ou 0,020	4	Photomultiplicateur d'électrons
Mg	1,05	0,35	285,2	0 à 50	0,035	5	Photomultiplicateur d'électrons
Na	1,05	0,35	589,0	0 à 10	0,015	2	Photomultiplicateur d'électrons
K	1,05	0,35	776,5	0 à 100	0,083	—	Cellule photoélectrique

(1) lors de l'utilisation du photomultiplicateur seulement.

Pour le calcium, la longueur d'onde de 554 mμ peut également être utilisée sans inconvénient ; dans le cas du magnésium, celle de 371 mμ doit être déconseillée car les interférences sont beaucoup plus importantes à 371 mμ qu'à 285,2 mμ (SHAW et VEAL, 1956 ; WERNER, 1960).

2. *Analyse des sols*

a) Extraction des cations échangeables : 20 g de sol sont agités deux heures avec 250 ml d'acétate d'ammonium normal neutre ; on complète à 250 ml après filtration, avec de l'acétate d'ammonium.

b) Dosage par photométrie de flamme en milieu oxine (Ca, Mg, K, Na).

— Introduire dans une fiole jaugée de 50 ml :

- 25 ml de l'extrait à l'acétate d'ammonium.
- 12,5 ml d'oxine à 20 p. 100 (exactement, à la burette) ; pour préparer cette solution d'oxine, ajouter 400 ml d'acide acétique cristallisable à 200 g d'hydroxy-8-quinoléine ; agiter jusqu'à dissolution, compléter à 1 litre avec de l'eau déminéralisée.
- 10 ml d'HCl à 50 p. 100 (pour dissoudre les oxinates et diminuer la viscocité).
- Compléter avec de l'eau déminéralisée.

— Les points de gamme sont préparés de la même manière ; ils renferment chacun un blanc d'extraction constitué par 25 ml d'acétate d'ammonium normal neutre.

c) Dosage complexométrique du calcium et du magnésium : la méthode décrite par MAZOYER (1954-1958) a été utilisée.

d) Dosage colorimétrique du magnésium « utilisable » des sols : la méthode de SCHACHTSCHABEL (1954) a été employée sans modification, aussi bien en ce qui concerne l'extraction que la colorimétrie.

3. *Analyse des végétaux*

a) Minéralisation : 1 g de poudre sèche est calciné 24 heures à 450°C ; le résidu est repris par HCl pur, amené à sec pour insolubiliser la silice, repris par HCl au 1/10 ; on filtre, et on complète à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.

b) Dosage par photométrie de flamme en milieu oxine (Ca, Mg, K, Na).

— Introduire dans une fiole jaugée de 50 ml :

- une partie aliquote, qui ne doit pas dépasser 25 ml du liquide de minéralisation.
- 12,5 ml d'oxine à 20 p. 100 en solution acétique (exactement).
- 10 ml d'HCl à 50 p. 100.
- Compléter avec de l'eau déminéralisée.

— Les points de gamme, préparés de la même manière, renferment chacun un volume de blanc d'attaque chlorhydrique égal à celui de la prise d'essai.

c) Dosage complexométrique du calcium : la méthode décrite par MAZOYER (1954-1958) a été utilisée.

d) Dosage colorimétrique du magnésium : la méthode colorimétrique au jaune de titane utilisée par SCHACHTSCHABEL (1954) pour doser le magnésium dans les extraits de sols a été employée pour les extraits de plantes ; la seule modification apportée au protocole décrit est l'addition à la gamme et aux prises d'essai de 10 ml de $CaCl_2$ 0,025 N.

RÉSULTATS

1. *Influence de l'addition d'oxine sur l'intensité de l'émission*

L'augmentation importante de l'intensité de l'émission, provoquée par l'addition d'oxine, a pu être mise en évidence de deux manières :

— pour des concentrations identiques en calcium ou en magnésium, déterminées chacune avec les mêmes réglages de la flamme et de la sensibilité, la largeur de

fente de l'appareil (au maximum d'émission) est plus faible en présence qu'en l'absence d'oxine : cette largeur passe, pour 100 γ/ml de calcium, de 0,025 mm à 0,015 mm après addition d'oxine, et, pour 50 γ/ml de magnésium, de 0,054 mm à 0,035 mm.

— Les déterminations de très faibles quantités de magnésium échangeable (inférieures à 30 mg/kg) sont rendues possibles par l'addition d'oxine ; elles sont par contre très difficiles en l'absence de ce corps, bien que dans ce dernier cas la solution pulvérisée soit deux fois plus concentrée en magnésium.

2. *Sensibilité et précision de la méthode*

Les déterminations du calcium peuvent être faites dans des conditions de sensibilité et de précision satisfaisantes — en l'absence d'interactions — car cet élément est présent dans les extraits de sols et de plantes à des concentrations très supérieures à la limite de détection de l'appareil utilisé (0,003 γ/ml).

Pour le magnésium, la limite de détection indiquée par le constructeur est de 0,1 γ/ml, en solution aqueuse pure. Bien que l'addition d'oxine entraîne une diminution de ce seuil, on admettra que 0,1 γ de magnésium par ml représente la précision maximum que l'on peut atteindre. Dans les conditions opératoires décrites, cela conduit à estimer l'erreur minimum théorique à 2,5 mg/kg pour le magnésium échangeable des sols et à 20 mg/kg pour le magnésium des végétaux.

Pour évaluer l'erreur à laquelle, en pratique, on doit s'attendre, un calcul d'écart-type a été fait sur deux séries de dosages de magnésium échangeable des sols ; 15 déterminations complètes (extraction et photométrie) ont été effectuées sur deux sols, l'un carencé en magnésium, l'autre bien pourvu. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Interprétation statistique des résultats de 15 déterminations différentes du magnésium échangeable de 2 sols

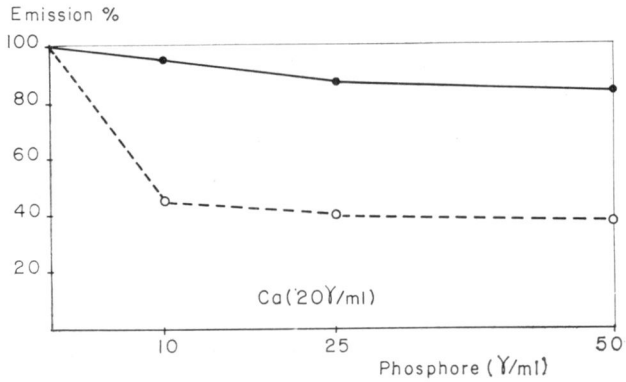
Numéro de l'échantillon	Magnésium échangeable (mg/kg) Moyenne des 15 déterminations	Écart-type	Coefficient de Variation %	Intervalle de confiance en mg/kg (P = 99 %)
98	17	1,21	7,1	17 ± 4
110	183	2,19	1,2	183 ± 7

3. *Étude des interactions dans le dosage du calcium et du magnésium*

A des solutions pures de calcium ou de magnésium, on a ajouté des quantités croissantes de l'élément perturbateur étudié. Les déterminations ont été faites en l'absence et en présence d'oxine. Les résultats sont donnés sous forme de graphiques portant en abscisse la proportion d'ion gênant et en ordonnée le pourcentage d'émission.

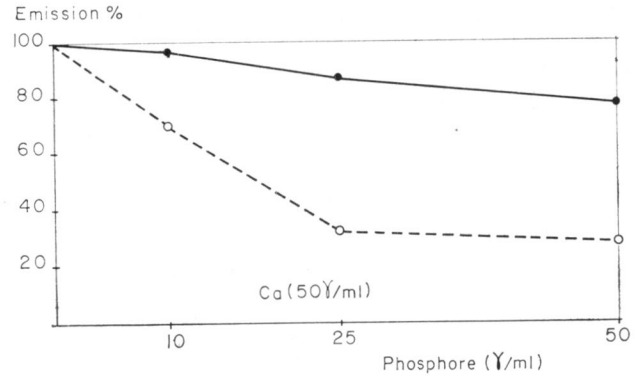
Interaction phosphore-calcium.

Le phosphore a été ajouté sous forme de PO_4H_3 à des solutions de calcium à 20 γ/ml (fig. 1), 50 γ/ml (fig. 2) et 100 γ/ml (fig. 3).



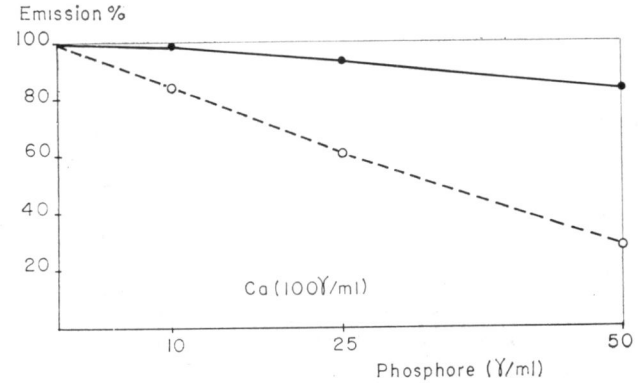
Influence de l'addition de phosphore sur le dosage de 20γ/ml de calcium

Fig. 1



Influence de l'addition de phosphore sur le dosage de 50γ/ml de calcium

Fig. 2



Influence de l'addition de phosphore sur le dosage de 100γ/ml de calcium

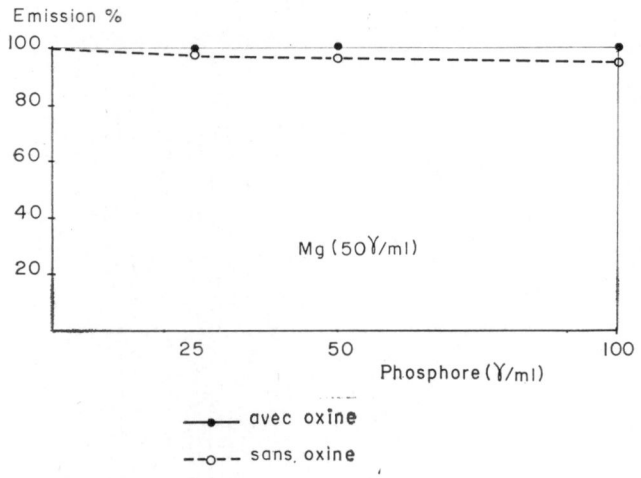
Fig. 3

L'addition d'oxine diminue considérablement l'effet dépressif du phosphore : l'erreur maximum par défaut qui était de 70 p. 100 en solution aqueuse est ramenée à 20 p. 100 en présence d'oxine ; mais, malgré cette addition, l'effet dépressif ne disparaît que pour des quantités de phosphore inférieures à 10 γ/ml.

Par ailleurs, pour un même rapport Ca/P, l'interférence est diminuée par la dilution.

Interaction phosphore-magnésium (fig. 4.).

Le phosphore, (sous forme de PO_4H_3) a un effet dépressif peu marqué et qui disparaît entièrement en présence d'oxine.

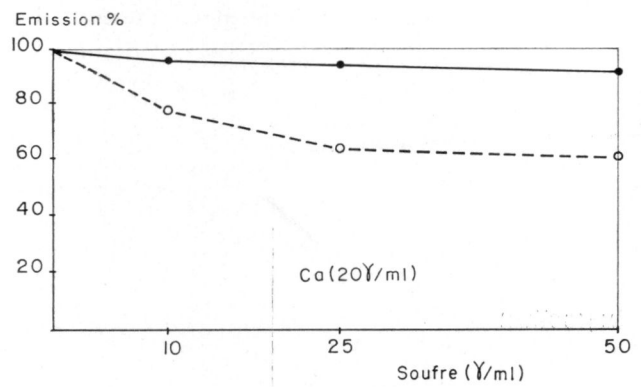


Influence de l'addition de phosphore sur le dosage de 50γ/ml de magnésium

Fig. 4

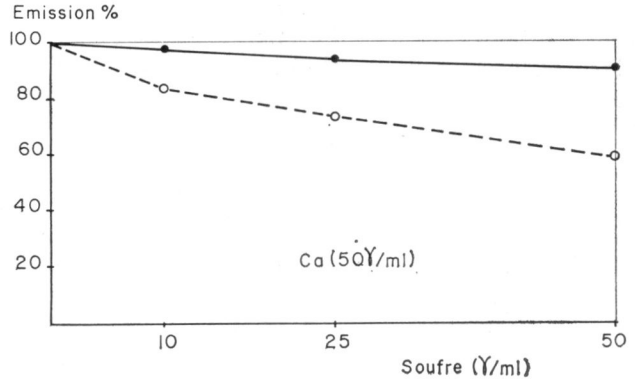
Interaction soufre-calcium.

Le soufre (sous forme de SO_4H_2) a été ajouté à des solutions de calcium à 20 γ/ml (fig. 5), 50 γ/ml (fig. 6) et 100 γ/ml (fig. 7).



Influence de l'addition de soufre sur le dosage de 20γ/ml de calcium

Fig. 5



Influence de l'addition de soufre sur le dosage de 50γ/ml de calcium

Fig. 6

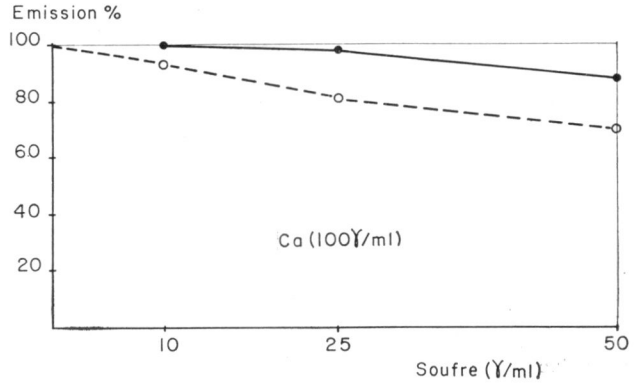


Fig. 7

Influence de l'addition de soufre sur le dosage de 100γ/ml de calcium

L'interférence du soufre est fortement réduite par l'addition d'oxine mais elle ne disparaît que pour des teneurs en soufre inférieures à 10 γ/ml. L'effet dépressif est atténué par la dilution.

Interaction soufre-magnésium.

Le léger effet dépressif du soufre disparaît entièrement en présence d'oxine (fig. 8).

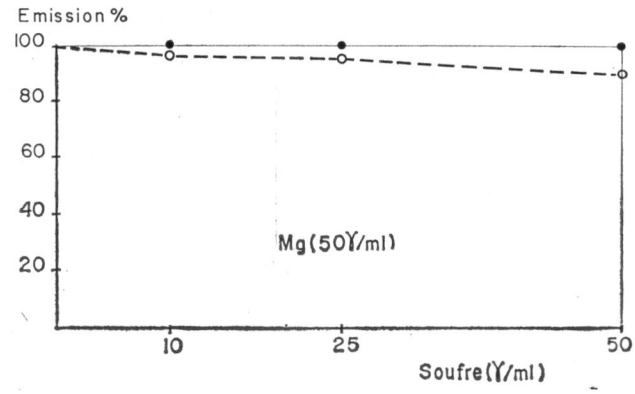


Fig. 8

Influence de l'addition de soufre sur le dosage de 50γ/ml de magnésium

Interaction aluminium-calcium.

L'interférence due à l'aluminium (sous forme de chlorure) est très réduite (fig. 9) ou supprimée (fig. 10), selon la teneur en calcium.

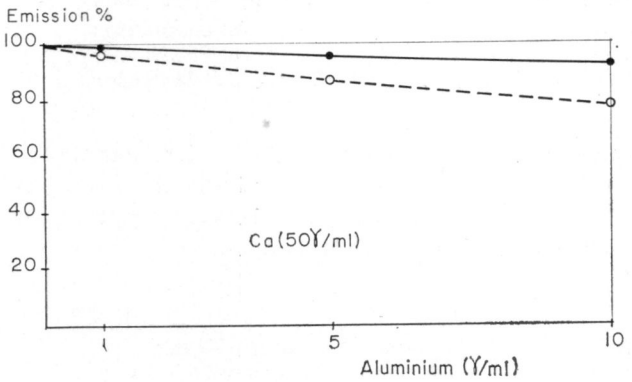
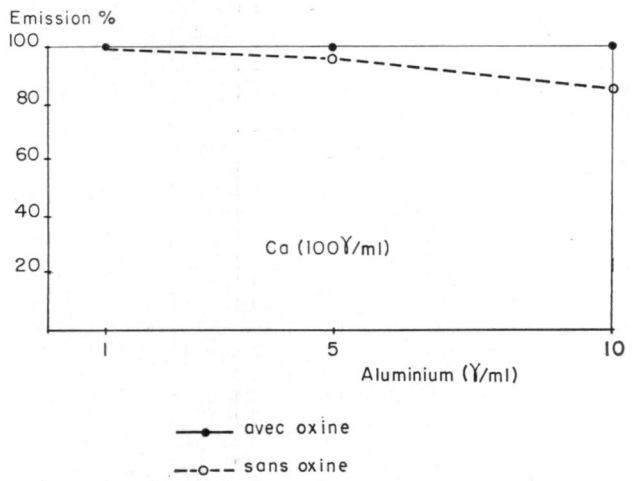


Fig. 9

Influence de l'addition de d'aluminium sur le dosage de 50γ/ml de calcium



Influence de l'addition d'aluminium sur le dosage de 100γ/ml de calcium

Fig. 10

Interaction fer-calcium.

Le très faible effet dépressif du fer (20 γ/ml de fer entraînent une erreur par défaut de 4 p. 100 sur la détermination de 50 ou 100 γ/ml de calcium) disparaît en présence d'oxine.

Interactions diverses.

Calcium : en présence d'oxine, la détermination de 50 γ/ml de calcium n'est pas perturbée par la présence de 200 γ/ml de magnésium. Par contre, avec ou sans oxine, l'addition de potassium entraîne une légère erreur par excès : cette erreur atteint 10 p. 100 lors du dosage de 50 γ/ml de calcium, en présence de 1 000 γ/ml de potassium.

Magnésium : en présence d'oxine, la détermination de 50 γ/ml de magnésium n'est pas gênée par l'addition de 1 000 γ/ml de potassium ou de 400 γ/ml de sodium, ou de 2 000 γ/ml de calcium, ou de 10 γ/ml d'aluminium, ou de 20 γ/ml de fer.

4. *Comparaison de la photométrie de flamme en milieu oxine à d'autres méthodes de dosage du calcium et du magnésium*

a) *Dosage du calcium et du magnésium échangeables des sols par photométrie de flamme et par complexométrie.*

Les déterminations ont été faites par les deux méthodes dans l'extrait à l'acétate d'ammonium N neutre de chacun des 25 sols étudiés ; les résultats sont indiqués dans le tableau 3. Il faut souligner que les chiffres portés dans la colonne « complexométrie » représentent la moyenne de deux ou trois dosages.

TABLEAU 3

Dosage du calcium et du magnésium échangeables des sols par photométrie de flamme en milieu oxine et par complexométrie

N° de l'échantillon	Calcium (°/₀₀)		Magnésium (°/₀₀)	
	Flamme	Complexométrie	Flamme	Complexométrie
8	0,97	0,99	0,06	0,08
14	1,79	1,93	0,09	0,12
15	1,83	1,98	0,09	0,09
19	1,46	1,62	0,08	0,06
24	0,74	0,66	0,01	0,01
37	3,62	3,83	0,02	0,03
39	0,85	0,82	0,07	0,10
40	0,58	0,69	0,04	0,04
41	1,10	1,21	0,05	0,04
42	0,99	1,07	0,03	0,03
49	2,07	2,34	0,37	0,38
50	2,07	2,33	0,21	0,20
51	7,12	6,27	0,21	0,14
67	0,63	0,68	0,06	0,09
68	0,65	0,65	0,06	0,06
69	0,70	0,69	0,07	0,06
71	0,60	0,57	0,06	0,04
98	0,33	0,35	0,01	0,02
99	1,35	1,41	0,15	0,24
100	1,85	2,07	0,44	0,47
102	5,56	5,63	0,72	0,78
103	6,31	5,91	0,81	0,71
104	0,56	0,61	0,04	0,04
105	0,85	0,88	0,08	0,09
107	1,73	1,75	0,22	0,19
Moyenne	***1,85***	***1,88***	***0,16***	***0,16***

L'examen de ces chiffres, ainsi que leur interprétation statistique, font apparaître une bonne correspondance entre les résultats donnés par les deux méthodes, aussi bien pour le calcium que pour le magnésium.

b) *Dosage du magnésium échangeable des sols par photométrie de flamme dans l'extrait à l'acétate d'ammonium et par colorimétrie dans l'extrait au chlorure de calcium.*

En raison des difficultés que présente le dosage du magnésium échangeable par l'acétate d'ammonium, cet élément est parfois déterminé dans un réactif d'extraction particulier. La méthode préconisée par SCHACHTSCHABEL (1954) est l'une des plus utilisées : elle est assez précise (± 3 mg/kg), rapide et se prête bien aux dosages en série ; ses résultats semblent en accord avec les observations culturales.

La Station d'Agronomie avait à sa disposition de nombreux chiffres obtenus par cette méthode colorimétrique ; il a paru intéressant de les comparer à ceux donnés par la photométrie de flamme en milieu oxine des extraits à l'acétate d'ammonium des mêmes sols.

Les réactifs d'extraction sont différents : $CaCl_2$ 0,025 N pour la méthode SCHACHTSCHABEL et acétate d'ammonium N neutre ; les résultats seront donc probablement différents ; mais une relation étroite entre eux prouverait l'intérêt agronomique de la méthode étudiée.

Les 100 sols analysés proviennent du Sud-Ouest atlantique ; ils sont pour la plupart légers, acides et carencés en magnésium. Les résultats de la comparaison sont indiqués dans le tableau 4.

L'interprétation statistique fait apparaître une corrélation forte et hautement significative entre les résultats obtenus par les deux méthodes.

L'équation de la régression est :

$$Y = 1{,}37\ x - 12{,}06$$

avec x = teneur en magnésium donnée par la méthode SCHACHTSCHABEL.

Les écarts-types des paramètres sont :

$$1{,}37 \pm 0{,}08 \text{ (pente de la droite)}$$
$$-\ 12{,}06 \pm 14{,}07 \text{ (ordonnée à l'origine)}$$

Les différences les plus notables entre les deux méthodes apparaissent en sols riches en magnésium et en sols calcaires ; les déterminations par photométrie de flamme dans l'extrait à l'acétate d'ammonium donnent alors des résultats nettement plus élevés que les dosages colorimétriques dans l'extrait au chlorure de calcium ; il faut probablement relier cette observation aux différences de nature et de normalité qui existent entre les réactifs d'extraction ; de plus, les éléments appelés échangeables peuvent n'avoir pas été simplement déplacés : il est établi, par exemple, que l'acétate d'ammonium N à pH 7 peut dissoudre des carbonates.

c) *Dosage du calcium et du magnésium dans les végétaux par photométrie de flamme et par complexométrie ou colorimétrie.*

Le calcium a été déterminé par photométrie de flamme et complexométrie, le magnésium par photométrie de flamme et colorimétrie. Quinze échantillons ont été analysés. Les résultats sont indiqués dans le tableau 5 ; les chiffres portés dans la colonne « calcium complexométrie » représentent la moyenne de deux ou trois dosages.

Dans l'ensemble, les méthodes comparées donnent des résultats assez voisins ; pour les feuilles de maïs, riches en phosphore, les teneurs en calcium déterminées par photométrie de flamme semblent systématiquement inférieures à celles données

TABLEAU 4

Dosage du magnésium échangeable des sols.
Comparaison entre la photométrie de flamme en milieu oxine de l'extrait à l'acétate d'ammonium N et la colorimétrie de l'extrait au chlorure de calcium 0,025 N

N° Échantillon	Mg (mg/kg)		Type de sol	N° Échantillon	Mg (mg/kg)		Type de sol
	Flamme	Colori-métrie			Flamme	Colori-métrie	
1	18	24	graves sableuses	52	7	8	touya sur alluvions
2	87	68	— —	53	18	10	— — —
3	30	22	— —	54	6	8	— — —
4	45	41	— —	55	45	47	— — —
5	65	58	— —	56	21	17	— — —
6	52	47	— —	57	37	36	— — —
7	32	29	— —	58	20	19	— — —
8	61	68	— —	59	21	20	— — —
9	43	36	— —	60	72	61	— — —
10	60	44	— —	61	57	53	— — —
11	70	55	— —	62	15	12	— — —
12	120	107	— —	63	15	22	— — —
13	95	89	— —	64	45	38	— — —
14	98	82	— —	65	20	21	— — —
15	92	90	— —	66	65	66	— — —
16	95	81	— —	67	60	68	— — —
17	98	78	— —	68	66	88	— — —
18	72	79	— —	69	75	98	— — —
19	81	93	— —	70	27	25	— — —
20	71	73	— —	71	68	58	— — —
21	53	60	— —	72	35	25	— — —
22	18	11	sableux	73	59	68	— — —
23	6	6	—	74	25	25	— — —
24	7	8	—	75	27	33	— — —
25	7	5	—	76	20	25	— — —
26	25	14	—	77	42	48	sableux humifère
27	12	15	—	78	7	12	— —
28	22	17	—	79	17	31	— —
29	37	52	—	80	5	5	— —
30	20	16	—	81	35	34	— —
31	25	13	argilo-sableux	82	30	24	— —
32	22	12	— —	83	27	16	— —
33	32	21	— —	84	15	20	— —
34	29	14	— —	85	5	5	— —
35	30	18	— —	86	40	59	— —
36	21	19	— —	87	7	11	— —
37	19	19	— —	88	62	54	— —
38	17	22	— —	89	58	43	— —
39	73	68	limono-sablo-argileux	90	56	77	limono-sableux
40	46	47	— — —	91	69	73	— —
41	57	56	— — —	92	365	12	— —
42	37	54	— — —	93	103	77	arg-limono-calcaire
43	45	46	— — —	94	320	70	— — — —
44	92	83	limono-sableux-calcaire	95	395	10	— — — —
45	112	87	— — —	96	62	72	limono-sableux
46	112	01	— — —	97	152	142	— —
47	125	99	— — —	98	17	26	sablo-limoneux
48	91	76	— — —	99	157	137	— —
49	375	258	argilo-limoneux	100	445	322	— —
50	212	169	— —				
51	217	136	argilo-calcaire	*Moyenne*	*68*	*58*	

TABLEAU 5

Dosages du calcium et du magnésium dans les végétaux
Comparaison entre la photométrie de flamme en milieu oxine
et les méthodes complexométrique ou colorimétrique

Nature de l'échantillon	Calcium (‰ de matière sèche)		Magnésium (‰ de matière sèche)		Phosphore (‰ de matière sèche)
	Flamme	Complexométrie	Flamme	Colorimétrie	
Feuilles de pommier (variétés différentes)	17,45	17,04	2,85	2,73	1,32
— —	14,83	14,24	2,65	2,43	1,14
— —	8,90	8,96	1,68	1,40	1,48
— —	6,84	7,04	1,53	1,25	0,94
— —	18,03	18,08	2,80	2,74	1,21
— —	20,61	20,16	2,53	2,38	1,52
— —	13,62	12,96	2,66	2,25	1,04
Feuilles de maïs	3,72	3,96	2,72	2,56	3,15
— —	3,82	4,00	2,80	2,99	3,30
— —	5,56	5,61	3,57	3,97	3,83
— —	4,96	5,22	3,96	3,85	3,61
— —	4,64	4,86	3,36	3,39	3,10
— —	8,92	9,06	3,40	3,27	2,41
— —	9,32	9,59	3,62	3,62	2,58
— —	7,44	7,48	3,06	3,00	2,41
Moyenne	*9,91*	*9,88*	*2,87*	*2,78*	

TABLEAU 6

Influence de l'addition d'oxine sur la diminution des effets dépressifs perturbant le dosage du calcium par photométrie de flamme dans les végétaux

	Calcium (‰ de matière sèche)			Phosphore (‰ de matière sèche)
	Photométrie de flamme		Titrimétrie de l'oxalate	
	sans oxine	avec oxine		
Carotte (racine) . .	0,99	3,01	3,10	3,54
Pomme (chair) . .	0,08	0,23	0,25	0,52
Vigne (pétiole) . .	10,46	22,22	23,41	2,61
Vigne (feuille) . .	21,22	50,08	—	2,17

par la complexométrie ; malgré l'addition d'oxine, le phosphore exerce encore un effet dépressif, ainsi que cela a été établi en solutions pures (fig. 1, 2 et 3).

Cependant, l'oxine réduit fortement les interactions diverses qui gênent les dosages de calcium dans les végétaux ; les résultats indiqués dans le tableau 6, choisis parmi les plus remarquables, en apportent la preuve ; dans le même extrait de plante, le calcium a été dosé par photométrie de flamme, avec et sans oxine, et par titration volumétrique de l'oxalate de calcium.

DISCUSSION

1. *Dosage du calcium et du magnésium dans les extraits de sols à l'acétate d'ammonium*

Calcium.

L'extrait de sol à l'acétate d'ammonium contient de faibles quantités d'ions pouvant perturber les déterminations par photométrie de flamme du calcium et du magnésium (SHAW et VEAL, 1956) ; l'addition d'oxine supprime tout risque d'interférence ; pour qu'un effet dépressif dû au phosphore se manifeste, il faudrait, d'après les figures 1, 2 et 3, que les sols contiennent une quantité de P_2O_5 soluble dans l'acétate d'ammonium supérieure à 0,500 p. 1 000.

Les déterminations du calcium échangeable ne présentent donc pas de difficultés si l'on dispose d'un photomètre de flamme de caractéristiques voisines de celui qui a été utilisé dans cette étude.

Magnésium.

L'addition d'oxine, en accroissant l'intensité de l'émission du magnésium, rend la détermination de cet élément possible dans de bonnes conditions, même en sols carencés ; elle permet de doser magnésium, calcium, potassium et sodium dans le même extrait à l'acétate d'ammonium.

La précision de la méthode ($\pm$ 4 à 7 mg/kg) est légèrement inférieure à celle de la méthode colorimétrique de SCHACHTSCHABEL ($\pm$ 3 mg/kg), effectuée sur un extrait plus concentré ; mais elle est supérieure à celle du dosage complexométrique, car on ne connaît pas pour le moment d'indicateur spécifique du magnésium.

2. *Dosage du calcium et du magnésium dans les végétaux*

Calcium.

L'addition d'oxine diminue beaucoup les interférences dépressives dues au phosphore et au soufre, mais ne les supprime pas tous dans les cas ; l'examen des figures 1, 2, 3, 5, 6 et 7 montre que seules des quantités de ces deux éléments inférieures à 10 γ/ml n'ont pratiquement aucun effet dépressif ; cela correspond, d'après les dilutions indiquées précédemment, à des teneurs en phosphore ou en soufre inférieures à 0,2 p. 100 de la matière sèche ; pour des teneurs de 1 p. 100, tout à fait exceptionnelles, l'erreur par défaut atteint 20 p. 100 dans le cas du phosphore et 10 p. 100 dans le cas du soufre (au lieu de respectivement 70 p. 100 et 40 p. 100 sans addition d'oxine).

Pour des quantités de phosphore et de soufre supérieures à 0,2 p. 100 de la matière sèche, l'élimination complète de l'interférence sera recherchée par la dilution si la concentration en calcium la permet ou par le passage sur résine échangeuse d'anions ; mais la solution du problème réside peut-être dans l'utilisation de substances analogues à l'oxine, mais plus efficaces.

Les autres interactions qui peuvent troubler les déterminations du calcium sont supprimées par addition d'oxine.

Magnésium.

Les risques d'interaction disparaissent entièrement dans la méthode étudiée. Par ailleurs, l'augmentation de l'émission provoquée par l'addition d'oxine, jointe à la teneur assez élevée des végétaux en magnésium, rend les déterminations de cet élément possibles dans de bonnes conditions.

CONCLUSION

L'addition d'oxine apporte à la photométrie de flamme des améliorations importantes, en ce qui concerne l'exaltation de l'émission et la diminution des interférences.

Cette méthode paraît particulièrement intéressante pour les déterminations de magnésium dans les sols et les végétaux ; le magnésium peut être dosé avec une précision suffisante, sans risque d'interaction.

Dans le cas des dosages de calcium dans les plantes, l'addition d'oxine réduit fortement les interférences dépressives dues au phosphore et au soufre, mais ne les supprime pas toujours.

Il serait utile d'essayer des substances organiques, plus efficaces que l'oxine, ayant à la fois la propriété d'augmenter l'intensité de l'émission des métaux peu excitables et celle de diminuer les interactions dépressives ; d'après la littérature, les agents complexants du type E.D.T.A. posséderaient ces propriétés.

Pour terminer, il faut souligner que seuls des spectrophotomètres de flamme perfectionnés permettront de tirer parti des avantages procurés par l'addition de telles substances.

Reçu pour publication en décembre 1964.

SUMMARY

FLAME-SPECTROPHOTOMETRY IN OXINE MEDIUM ; ITS APPLICATION TO THE DETERMINATION OF CALCIUM AND MAGNESIUM IN SOILS AND PLANTS

A study was made on the effect of hydroxy-8-quinoline or oxine additions on flame-photometric determinations of calcium and magnesium.

Controls of the Beckman DU flame photometer type G 4 700 are shown in table 1 ; the analytical solutions are prepared in 50 ml flasks by adding to a 25 ml sample (soil or plant extract) 12,5 ml of a 20 p. 100 solution of oxine dissolved in 40 p. 100 acetic acid, and 10 ml of 50 p. 100 HCL.

The interactions interfering with Ca and Mg determinations were studied in pure solutions.

Flame-photometric determinations of calcium and magnesium in oxine medium were made on soils extracted with normal ammonium acetate (pH 7) and on plants, and the method was compared with various complexometric and colorimetric techniques.

Results show that the addition of oxine to solutions atomized in the flame has two effects :

1° Marked decrease of the depressive interferences due to P, S, Al, and Fe ; the interactions completely disappear for magnesium : for calcium, on the contrary if the concentration of these

elements exceeds 10 γ/ml, there remains a risk of interference caused by P and S. The determination of calcium in plants will be realised in good conditions only if they contain less than 0,2 % P or S.

2° Increase in the intensity of the emission of Ca and Mg; determinations of Mg in soils and plants, in particular, can be done with sufficient precision, and flame-photometric determinations in oxine medium of this element agree well with values obtained by complexometric or colorimetric techniques.

ZUSAMMENFASSUNG

FLAMMENSPEKTROFOTOMETRIE IN OXIN-MILIEU
ANWENDUNG ZUR DOSIERUNG VON CALCIUM UND MAGNESIUM IM BODEN UND IN DER PFLANZE

Ziel dieser Arbeit war das Studium des Einflusses einer Beigabe von Hydroxy-8-Chinolin oder Oxin auf die Bestimmung des Ca und Mg durch Flammenfotometrie.

Die Regelungen des Flammenspektrofotometers Beckman DU Typ *G 4,700* befinden sich auf Tab. 1; die zu dosierenden Lösungen werden in 50 ml-Flaschen zubereitet, denen man 25 ml des Bodenoder Pflanzenextraktes sowie 12,5 ml 20 p. 100 Oxin in 40 p. 100 Essigsäure und 10 ml 50p. 100 HCl beifügt.

Das Studium der Wechselwirkungen, die die Bestimmung von Ca und Mg stören, geschieht in reinen Lösungen.

Ca und Mg werden durch Flammenfotometrie in Oxin-Milieu in den Extrakten mit N-Ammoniumazetat bei pH 7 dosiert; die Methode wird mit den verschiedenen komplexometrischen und kolorimetrischen Methoden verglichen.

Die erzielten Resultate zeigen, dass, wenn man den in der Flamme pulverisierten Lösungen Oxin zufügt, zwei Wirkungen erreicht werden:

1° Gewaltige Abnahme der durch P, S, Al und Fe hervorgerufenen Interferenzen; für Mg verschwinden die Wechselwirkungen völlig; für Ca hingegen bestehen die Interferenzen, durch P und S hervorgerufen, solange der Gehalt dieser Elemente 10 γ/ml übersteigt; die Dosierung von Ca in Pflanzen gelingt nur, wenn dieselben weniger als 0,2 p. 100 P oder S enthalten.

2° Steigerung der Intensität der Ca- und Mg-Abgabe; es wird insbesondere möglich, Mg im Boden und in den Pflanzen mit genügender Genauigkeit zu bestimmen; die für dieses Element durch Flammenfotometrie erzielten Resultate in Oxin-Milieu sind durchaus denen vergleichbar, die durch komplexometrische oder kolorimetrische Methoden erreicht werden.

РЕЗЮМЕ

Пламенная спектрофотометрия в оксиновой среде. Ее применение при дозаже кальция и магнезия почв и расиений.

Ж. ДЭЛЯ.

Изучение влияния прибавки гидрокиси-8-хинолеина, или оксина, на определение, при помощи пламенного фотометра, кальция и магния, является целью данной работы.

Отрегулирования пламенного спектрофотометра Бэкма типа G-4 700 употреблявшегося для опыта, указаны в таблице 1, растворы приготовлялись в колбах 50-ти мл., в которые прибавлялось : 12,5 мл. оксина 20 %. в уксусной кислоте 40 %, и 10 мл. соляной кислоты 50 %.

Изучение взаимодействий мешающих точному определению кальция и магния должно быть проведено на чистых растворах.

Кальций и магний дозируются на пламенном фотометре в оксиновой среде в почвенных вытяжках на базе уксуснокислого аммония pH = 7 и в растениях; метод этот сравнивается с иными комплексометрическими и колориметрическими методами.

Полученные результаты указывают что прибавление оксина в растворы распыляемые на пламя, оказывает двоякое действие :

1. Чувствительное уменьшение угнетательных интерференций, вызванных P, S, Al, и Fe. Для магнезия — взаимодействия совершенно исчезают; для кальция — напротив, риск интерференций вызванных P и S продолжает существовать, для содержаний этих элементов превышающих 10 γ/мл.; дозаж кальция растений в подходящих условиях, возможен только в случае когда они содержат менее 0,2 % P или S.

2. Увеличение интенсивности выделения кальция и магнезия; в этом случае, определение магнезия почв и растений возможно с достаточной точностью; результаты полученные для этого элемента способом пламенной фотометрии в оксиновой среде можно с успехом сравнивать с результатами достигнутыми при помощи комплексометрического и колориметрического методов.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ATTOE O. J., 1959. Report on flame photometric determination of exchangeable magnesium in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **23**, 460-462.

D'AUZAC J., DANJARD J. C., 1964. Le dosage du calcium dans les feuilles d'*Hevea brasiliensis*. Comparaison de méthodes spectrophotométriques et complexométriques. *Chim. Anal.*, **46**, 345-353.

BURRIEL-MARTI F., RAMIREZ-MUNOZ J., 1957. Flame photometry. 531 p., *Elsevier*, New York.

DEBRAS-GUÉDON J., VOÏNOVITCH I., 1959. Dosages directs et simultanés de strontium, calcium, sodium, potassium et lithium en présence d'aluminium, fer, titane et magnésium par spectrophotométrie de flamme. *C. R. Acad. Sci.*, **248**, 3421-3423.

DEBRAS-GUÉDON J., VOÏNOVITCH I., 1961. Analyse des minerais de fer par spectrophotométrie de flamme. *Chim. Anal.*, **43**, 267-275.

DEBRAS-GUÉDON J., VOÏNOVITCH I., 1962. Analyse des silicates par spectrophotométrie de flamme en milieu « oxine ». *Trans. Inter. Ceram. Congr. 8th*, Copenhagen, 29-36.

FILCEK M., 1959. Die Ausschaltung des Phosphateinflusses bei der flammenphotometrischen Calciumbestimmung. *Z. Pflanzenernähr.*, **85**, 112-117.

HEENEY H. B., WARD G. M. et WILSON A. F., 1962. A method for eliminating interference from phosphorus in the flame-spectrophotometric determination of calcium. *Analyst*, **87**, 49-52.

MAZOYER R., 1954. Possibilités d'emploi du versénate pour le dosage du calcium et du magnésium échangeables dans les extraits de sols. *Ann. agron.*, **6**, 1009-1016.

MAZOYER R., 1958. Progrès réalisés dans la méthode au versénate. Travaux Station I. N. R. A., 3 B. 5 B.

PINTA M., 1962. Recherche et dosage des éléments traces. 726 p., Dunod, Paris.

RIEBARTSCH K., 1963. Flammenphotometrische Calcium-Bestimmung in Pflanzen ohne Abtrennung von Begleitelementen. *Z. Pflanzenernähr.*, **103**, 39-43.

SCHACHTSCHABEL P., 1954. Das pflanzenverfügbare Magnesium des Boden und seine Bestimmung. *Z. Pflanzenernähr.*, **67**, 9-23.

SCHACHTSCHABEL P., SCHWERTMANN V., 1958. Der Einfluss von Alkohol bei der flammenspektrometrischen Bestimmung des pflanzenverfügbaren Magnesiums im Boden. *Z. Pflanzenernähr.*, **82**, 38-42.

SHAW W. M., VEAL N. C., 1956. Flame photometric determination of exchangeable calcium and magnesium in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **20**, 328-333.

VAJNSTEIN E. E., LEBEDEV V. I., 1961. Recherches sur l'influence d'agents de formation des complexes de « camouflage » au cours du dosage du calcium et du strontium par la méthode de photométrie de flamme en présence d'aluminium. *Chim. anal.*, **43**, 398-401.

WELLS C. G., COREY R. B., 1960. Elimination of interference by phosphorus and other elements in the flame photometric determination of calcium and magnesium in plant tissue. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.*, **24**, 189-191.

WERNER W., 1960. Beitrag zur flammenspektrometrischen Magnesiumbestimmung mit dem Beckman DU Spektralphotometer. *Landwirt. Forsch.*, **13**, 272-177.

WEST A. C., COOKE W. D., 1960. Elimination of anion interferences in flame spectroscopy. Use of (Ethylenedinitrilo) tetracetic acid. *Anal. Chem.*, **32**, 1471-1474.

WEST A. C., 1964. Effects of aliphatic acids and their salts on the flame spectrometric emission of calcium, *Anal. Chem.* **36**, 310-314.

Ann. agron., 1964, **15** (6), 651-666

DOSAGES D'OLIGOÉLÉMENTS DANS LES VÉGÉTAUX PAR FLUORESCENCE X. (I) CONDITIONS THÉORIQUES DE DOSAGE

R. GUENNELON

avec la collaboration technique de Colette RODE et de Anne-Marie BRUNEL

Station d'Agronomie,
Centre de Recherches agronomiques du Sud-Est, Montfavet (Vaucluse)

SOMMAIRE

L'auteur étudie la réalisation pratique des dosages de Mn, Fe, Cu et Zn, dans les matières végétales par utilisation de la méthode de fluorescence de rayons X. L'utilité de passer par l'incinération du matériel est démontrée, ainsi que l'utilité d'employer un alourdisseur pour tamponner les variations dues à la variabilité de composition de la matière minérale.

Un premier type de méthode est proposé ; une autre technique doit faire l'objet d'une publication ultérieure.

I. — INTRODUCTION

Le dosage rapide des oligo-éléments dans les végétaux par fluorescence X, a déjà donné lieu à quelques travaux, dont certains ne tiennent pas toujours compte des variations de matrice dues à la variabilité du matériel à étudier.

Certaines publications sur le dosage des oligo-éléments en solution sont applicables aux analyses végétales à condition de passer par la phase intermédiaire de la mise en solution. C'est ainsi qu'on peut espérer doser le Zn et le Cu avec une bonne précision dans des liquides (JOHNSON et WISCHMEIER, 1955). Les analyses directes sur la poudre végétale sont plus intéressantes puisqu'elles n'exigent aucune prémanipulation.

Sur des échantillons séchés et non compactés, BRANDT et LAZAR (1958) donnent comme limite de détection 10 p.p.m. pour Mn, 3 p.p.m. pour Co, 3 p.p.m. pour Zn et 10 p.p.m. pour Mo. Leur technique adaptée au dosage de Mo ne donne des résultats valables qu'au-delà de 10 p.p.m., seuil beaucoup trop élevé pour les études de carences.

Utilisant les végétaux à l'état de cendres, certains auteurs (LAZAR et BEESON, 1958), obtiennent de bons résultats pour Mo et pour Cu, avec toutefois quelques résultats aberrants.

L'utilisation de végétaux séchés, broyés et compactés en forme de pastilles donne aussi de bons résultats, mais la courbe d'étalonnage obtenue à l'aide de végétaux standards soigneusement analysés auparavant, n'est valable que pour des échantillons de compositions très voisines de ces mêmes standards.

On a préféré s'adresser à une technique légèrement plus longue puisqu'elle nécessite une incinération et deux pesées, mais qui présente l'avantage de neutraliser presque entièrement les effets de matrice et d'obtenir une bonne homogénéité de l'échantillon. Ce choix résulte d'une étude des conditions de dosage qui fera l'objet de la première partie de ce travail.

II. — CONDITIONS THÉORIQUES DE DOSAGE

Le principe même de la méthode ne sera pas exposé ici, et il suffira de se reporter aux ouvrages de base traitant de cette question (BIRKS, 1959). De nombreux travaux font le point de l'utilisation de cette technique et traitent des divers problèmes théoriques qu'elle pose (ZEMANY et *al.*, 1959 ; KURT TÖGEL, 1959-1960 ; LIEBHAFSKY et *al.*, 1960 ; POMEY, 1961 ; LIEBHAFSKY et *al.*, 1962).

On reprendra cependant, rapidement, l'établissement des formules théoriques s'appliquant au cas particulier envisagé. On peut trouver un exemple de calcul de ces formules dans diverses publications (CLAISSE, 1956 ; GUINIER, 1961 ; CAEYMAEX, 1964).

On peut dire que la mesure du rayonnement X de fluorescence d'un élément A donné est influencé par l'ensemble du reste B des éléments minéraux (présents initialement ou par addition) dilués dans une matrice M hydrocarbonée et azotée, qui, pour un végétal non calciné, représente en moyenne 90-95 p. 100 de l'échantillon.

Le problème étant posé de la sorte, il s'agit d'établir la nature et l'importance de cette influence et les moyens de s'en affranchir.

L'expression de l'intensité du rayonnement de fluorescence s'exprime facilement au moyen de quelques paramètres définis de la façon suivante. Les concentrations de l'élément A à doser, de la fraction minérale (particulièrement Ca, K, P et S) et de la matière organique, seront représentées par p, m et c, liés entre eux par la relation :

$$p + m + c = 1 \qquad (1)$$

Les coefficients massiques d'absorption de ces trois fractions seront respectivement π_1, π_2, μ_1, μ_2, σ_1 et σ_2, les paramètres d'indice 1 s'appliquant au rayonnement d'excitation primaire, les paramètres d'indice 2, au rayonnement de fluorescence, à mesurer.

A. *Expression de l'intensité de fluorescence pour un matériel végétal*

Dans la masse de l'échantillon, la couche élémentaire d'épaisseur dx, de surface S, située à la profondeur x, irradiée et observée sous l'angle θ reçoit l'intensité énergétique :

$$i_0 = I_0 \cdot exp \cdot \left[- (\pi_1 p + \mu_1 m + \sigma_1 c) \cdot \frac{\rho x}{\sin \theta} \right], \qquad (2)$$

ρ étant la densité de l'échantillon et I_0 l'énergie du rayonnement d'excitation. Dans cette couche, l'élément A absorbe la fraction :

$$i = i_0 \cdot \pi_1 \cdot p \cdot \rho \cdot \frac{S}{\sin \theta} \cdot dx. \tag{3}$$

Il réémet l'énergie de fluorescence, correspondant aux transitions $K_{\alpha\beta}$:

$$e_0 = \frac{\mathfrak{J} \cdot \mathcal{F} \cdot i}{4\pi}. \tag{4}$$

$\mathfrak{J}$ étant le facteur d'ionisation de la couche K et $\mathcal{F}$ le rendement de fluorescence. Cette énergie traversant la couche x, devient, par absorption dans l'échantillon

$$e_x = e_0 \cdot exp \cdot \left[- (\pi_2 p + \mu_2 m + \sigma_2 c) \frac{\rho x}{\sin \theta} \right]. \tag{5}$$

Par report de la valeur de i_0 dans l'équation (3), puis de i dans l'équation (4), puis de e_0 dans l'équation (5), on obtient :

$$e_x = \frac{\mathfrak{J} \cdot \mathcal{F} \cdot I_0}{4\pi} \cdot exp \cdot \left[- (\pi_1 p + \mu_1 m + \sigma_1 c) \frac{\rho x}{\sin \theta} \right] \cdot exp \left[- (\pi_2 p + \mu_2 m + \sigma_2 c) \frac{\rho x}{\sin \theta} \right] \cdot \frac{\pi_1 p \cdot \rho \cdot S}{\sin \theta} \, dx.$$

En intégrant pour une pastille absorbant tout le rayonnement excitateur, c'est-à-dire supposée d'épaisseur infinie :

$$E = \int_0^\infty e_x \cdot dx = \frac{\mathfrak{J} \cdot \mathcal{F} \cdot I_0 S}{4\pi} \times \frac{\pi_1 \cdot p}{(\pi_1 + \pi_2) p + (\mu_1 + \mu_2) m + (\sigma_1 + \sigma_2) c}. \tag{6}$$

Dans des conditions opératoires identiques, on peut écrire :

$$E = F \cdot \frac{\pi_1 \cdot p}{(\pi_1 + \pi_2) p + (\mu_1 + \mu_2) m + (\sigma_1 + \sigma_2) c}. \tag{7}$$

La relation (1) permet d'éliminer c et on obtient :

$$E = F \cdot \frac{\pi_1 \cdot p}{[(\pi_1 + \pi_2) - (\sigma_1 + \sigma_2)] p + [(\mu_1 + \mu_2) - (\sigma_1 + \sigma_2)] m + \sigma_1 + \sigma_2}. \tag{8}$$

Cette équation indique que, dans le cas général, il n'y aura pas proportionnalité directe entre E et p.

Toutefois, dans le cas particulier du dosage des éléments en faible quantité, le facteur p étant petit par rapport à m, on aura approximativement :

$$E \# F \cdot \frac{\pi_1 \cdot p}{[(\mu_1 + \mu_2) - (\sigma_1 + \sigma_2)] m + \sigma_1 + \sigma_2}. \tag{8 bis}$$

Dès lors, E est proportionnel et linéairement lié à la concentration de l'élément à doser et la droite d'étalonnage dépend qualitativement et quantitativement de la matrice.

En fait, pour les teneurs rencontrées dans les végétaux, cette règle de proportionnalité a toujours été observée.

A partir de la formule 8, on peut cherche à obtenir une expression indépendante du facteur $[(\mu_1 + \mu_2) - (\sigma_1 + \sigma_2)] \cdot m$. On peut dans ce cas faire appel soit à la calcination (stabilisation de m), soit à l'alourdissement (augmentation de $\mu_1 + \mu_2$ et c, l'influence de l'alourdisseur étant calculée en même temps que celle de la cellulose).

B. *Étude de la calcination*

Appelons π, μ et σ, les sommes $\pi_1 + \pi_2$, $\mu_1 + \mu_2$ et $\sigma_1 + \sigma_2$, on a :

$$E = F \cdot \pi_1 \cdot p \cdot \frac{1}{(\pi - \sigma)\, p + (\mu - \sigma)\, m + \sigma}. \qquad (9)$$

La calcination a pour effet d'augmenter m et p sans changer les absorptions massiques (μ constant) et de rendre m constant si on travaille toujours sur le même poids de cendres.

L'expression de l'intensité de fluorescence diminuerait si p restait constant ; en fait, p augmente dans le même rapport que m.

1° *Influence sur la sensibilité.*

Soit n le facteur de concentration ; si, par exemple, un végétal contient 12 p. 100 de matières minérales, un échantillon composé de 1 partie de cendres pour 1 partie de liant cellulosique, aurait un facteur de concentration de $\frac{100}{12} \times \frac{1}{2} \# 4{,}2$. Les teneurs en cendres et en élément à doser seraient multipliées par 4,2 par rapport à celles de l'échantillon naturel.

Si l'on admet que σ ne varie pas (identité du liant cellulosique et de la matière hydrocarbonée du végétal), on a :

$$E' = E \cdot \pi_1 \cdot np \cdot \frac{1}{(\pi - \sigma)\, np + (\mu - \sigma)\, nm + \sigma}. \qquad (10)$$

On peut comparer E et E' :

$$\frac{E}{E'} = \frac{(\pi - \sigma)\, np + (\mu - \sigma)\, nm + \sigma}{n\,[(\pi - \sigma)\, p + (\mu - \sigma)\, m + \sigma]} = \frac{(\pi - \sigma)\, p + (\mu - \sigma)\, m + \frac{\sigma}{n}}{(\pi - \sigma)\, p + (\mu - \sigma)\, m + \sigma}. \qquad (11)$$

Comme n est toujours supérieur à 1, σ/n est inférieur à σ et $E < E'$; l'intensité obtenue est donc toujours supérieure après calcination, en dépit de l'alourdissement dû à l'augmentation de la matière minérale, plus absorbante que la cellulose qu'elle remplace.

2° *Influence sur la variation de E en fonction de m.*

Par calcination et utilisation d'une certaine quantité de cendres pour élaborer l'échantillon, l'intensité du rayonnement mesuré s'exprime par l'équation (10) où la seule variable n passe de 1 à $\frac{100}{m \times 100}$, si l'on passe d'une pastille de végétal non calciné à une pastille théorique faite de cendres pures, p et m étant les valeurs des

concentrations sans calcination. On supposera que le poids de cendres utilisé pour l'échantillon est toujours supérieur au taux de matières minérales de la matière sèche.

$$E' = F \cdot \pi_1 \cdot p \cdot \frac{1}{(\pi - \sigma)\, p + (\mu - \sigma)\, m + \frac{\sigma}{n}}.$$

La variation de E′ en fonction de l'augmentation du poids de cendres s'obtient en considérant : $\frac{dE'}{dn}$

$$\frac{dE'}{dn} = \frac{F \cdot \pi_1 \cdot p \cdot \sigma}{[[(\pi - \sigma)\, p + (\mu - \sigma)\, m]\, n + \sigma]^2}. \qquad (12)$$

Lorsque n augmente, $\frac{dE'}{dn}$ tend vers une limite atteinte pour $n = \frac{1}{m}$ (cendres pures). $\frac{dE'}{dn}$ diminue progressivement, ce qui signifie que les variations relatives de E′ diminuent lorsque la concentration augmente (effet tampon).

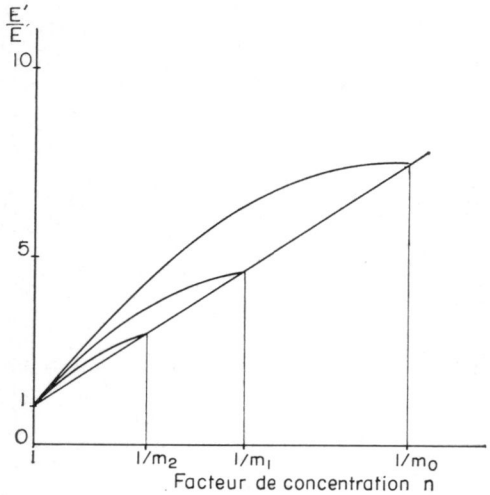


FIG. 1. — *Variations de l'intensité d'une raie analytique en fonction du facteur de concentration*

Considérons le rapport $\frac{E'}{E}$ des intensités, mesurées pour la pastille contenant un certain taux de cendres $(n.m)$ et pour la pastille de matière sèche.

$$\frac{E'}{E} = \frac{(\pi - \sigma)\, p + (\mu - \sigma)\, m + \sigma}{(\pi - \sigma)\, p + (\mu - \sigma)\, m + \frac{\sigma}{n}}. \qquad (13)$$

Lorsque l'on considère des matériaux ayant tous le même taux d'élément à doser, $\frac{E'}{E} = 1$, quelle que soit la valeur de m. La variation de $\frac{E'}{E}$, en fonction du facteur de concentration n, est représentée sur la figure 1, pour diverses valeurs de m.

On voit sur ces courbes que $\frac{E'}{E}$ est toujours supérieur à 1 ; donc que la calcination et l'utilisation d'un poids de cendres supérieur à la teneur du végétal en matières minérales, conduira toujours à une augmentation de l'intensité à mesurer. Cette approximation n'est pas toutefois exacte si la calcination introduit des variations dans la nature des composés renfermant Ca, K et Mg. On verra toutefois comment on a pu éliminer cette cause d'erreur dans la mesure de E', erreur généralement faible dans la pratique.

3° *Vérification expérimentale.*

On a mesuré FeK_α pour quatre échantilons synthétiques de composition déterminée, dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau 1 (1).

TABLEAU I

Mesure de FeK_α sur des étalons synthétiques

Fe (p.p.m.)	% Matières Minérales synthétiques	Facteur de concentration (n)	$\frac{1}{n}$	E (c.p.m.)	E'/E	E/E'
50	2	1	1	10 940	1	1
125	5	2,5	0,4	21 801	1,995	0,502
250	10	5	0,2	32 267	2,950	0,340
375	15	7,5	0,13	37 864	3,460	0,289

D'après l'équation (11), la représentation de $\frac{E}{E'}$, en fonction de $\frac{1}{n}$ doit être une droite. Ceci est vérifié sur la figure 2.

Pour une pastille à 100 p. 100 de matières minérales $n = 50$, $\frac{1}{n} = 0{,}02$ et sur le graphique, on trouve $\frac{E}{E'} \# 0{,}194$, soit la valeur 5,16 pour $\frac{E'}{E}$ limite, que l'on peut reporter sur la figure 3.

Pour $n = 25$ (pastille à 0,500 g de matières minérales), $\frac{1}{n} = 0{,}04$ et $\frac{E}{E'} = 0{,}212$; $\frac{E'}{E} = 4{,}72$ et l'augmentation d'intensité par rapport à la pastille non calcinée est représentée par ce rapport.

D'après la figure 3, on peut voir que des variations de la teneur en matières minérales dans la zone où la courbe devient presque horizontale, entraînent de faibles variations de l'intensité mesurée. Ces variations peuvent résulter par exemple d'une

(1) La matière minérale figurant dans ces échantillons est un mélange de carbonates (Ca et K), de phosphate (Mg) et de sulfate (K).

mauvaise calcination de l'échantillon, laissant dans le poids de cendres choisi, de faibles teneurs de matières hydrocarbonées ; elles peuvent aussi résulter des varia-

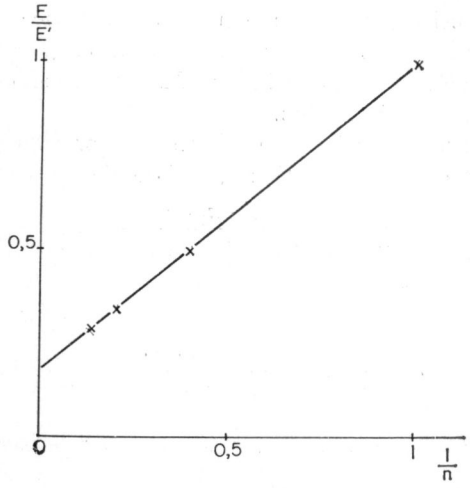


FIG. 2. — *Variations du rapport* $\frac{E}{E'}$ *en fonction du facteur de concentration*

tions de composition de la matière minérale dues à des teneurs variables en cations absorbants, tels Ca et K, que peuvent remplacer des ions moins absorbants comme

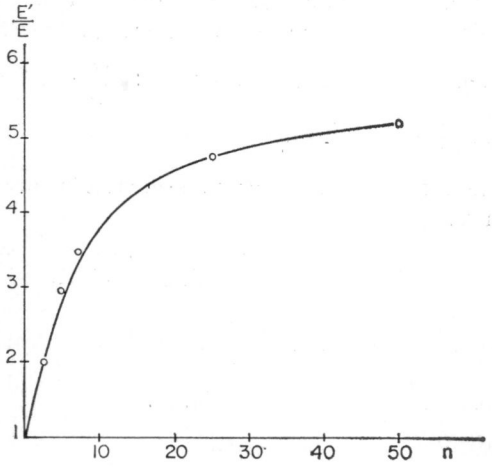


FIG. 3. — *Variations du rapport* $\frac{E'}{E}$ *en fonction du facteur de concentration*

Na ou Mg. Ces variations affectent le coefficient $\mu_1 + \mu_2$ et il est nécessaire d'envisager une autre technique pour les éliminer ou tout au moins les tamponner, afin de prévoir tous les cas possibles.

C. *Étude de l'alourdissement*

Cette technique a été souvent utilisée en analyse minérale pour atténuer l'effet interélément. Elle consiste en l'adjonction d'une substance contenant un élément de numéro atomique élevé qui augmentera l'absorption globale de la matrice, dans dans des conditions telles que les variations des autres éléments auront une faible influence relative sur cette absorption.

Si β_1 et β_2, sont les coefficients massiques d'absorption d'un élément ou d'un composé B, introduit à la concentration b, la formule (7) devient :

$$E'' = \frac{F \cdot \pi_1 \cdot p}{(\pi_1 + \pi_2)\, p + (\mu_1 + \mu_2)\, m + (\beta_1 + \beta_2)\, b + (\sigma_1 + \sigma_2)\, c}$$

avec $p + m + b + c = 1$.

D'où :

$$E'' = F \cdot \frac{\pi_1 \cdot p \cdot}{(\pi - \sigma)\, p + (\mu - \sigma)\, m + (\beta - \sigma)\, b + \sigma}. \qquad (14)$$

1° *Influence sur les variations quantitatives de la matière minérale m.*

Ces variations s'expriment par $\frac{dE''}{dm}$.

$$\frac{dE''}{dm} = \frac{-F \cdot \pi_1 \cdot p \cdot (\mu - \sigma)}{[(\pi - \sigma)\, p + (\beta - \sigma)\, b + \sigma + (\mu - \sigma)\, m]^2}.$$

Si b et β sont grands par rapport à μ et m, $\frac{dE''}{dm}$ diminue lorsqu'on augmente la quantité d'alourdisseur et les variations de m ont moins d'influence sur la mesure de E''. On montrerait de même que les variations qualitatives de cette matière minérale sont également tamponnées, en calculant : $\frac{dE''}{d\mu}$.

2° *Influence sur la sensibilité du dosage.*

Si E est l'intensité de fluorescence pour un élément à la concentration p, obtenue sans alourdisseur, on a :

$$\frac{E}{E''} = \frac{(\pi - \sigma)\, p + (\mu - \sigma)\, m + \sigma + (\beta - \sigma)\, b}{(\pi - \sigma)\, p + (\mu - \sigma)\, m + \sigma}.$$

Comme β est choisi supérieur à σ, $\frac{E}{E''}$ croît linéairement quand b augmente, E'' décroît comme donc $\frac{1}{b}$, par rapport à E (fig. 4).

De même, la sensibilité est exprimée par :

$$\frac{dE''}{dp} = F \cdot \pi_1 \frac{(\mu - \sigma)\, m + (\beta - \sigma)\, b + \sigma}{[(\pi - \sigma)\, p + (\mu - \sigma)\, m + (\beta - \sigma)\, b + \sigma]^2}.$$

Comme on mesure de faibles concentrations, on peut négliger le terme $(\pi - \sigma)\, p$ et l'on a :

$$\frac{dE''}{dp} \# \frac{F \cdot \pi_1}{(\mu - \sigma)\, m + (\beta - \sigma)\, b + \sigma}.$$

La sensibilité diminue donc selon une loi hyperbolique avec la concentration d'alourdisseur ; elle tend vers zéro, si la concentration en alourdisseur augmente notablement.

3° *Influence de la concentration d'alourdisseur sur les variations de E''.*

Lorsque la concentration « b » augmente, la diminution de E'' est de plus en plus faible.

En effet : $$\frac{dE''}{db} = \frac{-F \cdot \pi_1 \cdot p\ (\beta - \sigma)}{[(\pi - \sigma)\ p + (\mu - \sigma)\ m + (\beta - \sigma)\ b + \sigma]^2}.$$

Quand b est grand, on peut écrire :

$$\frac{dE''}{db} \# \frac{-F \cdot \pi_1\ p}{(\beta - \sigma) \cdot b^2}.$$

Comme $\frac{dE''}{db}$ tend vers zéro, quand b augmente, la variation de E'' sera de plus en plus faible.

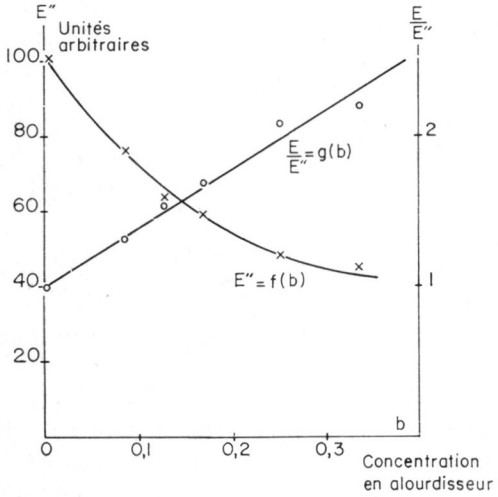


FIG. 4. — *Variations de l'intensité en fonction de la concentration en alourdisseur*

Ces diverses actions sont représentées sur la figure 4 ; on a mélangé, à un certain poids de cendres (du même matériel végétal), du sulfate de strontium, avec adjonction d'un liant cellulosique pour obtenir des échantillons pastillés ayant tous le même poids.

La concentration en sulfate de strontium varie de 8,3 p. 100 à 33 p. 100 pour un même taux de cendres de 8,3 p. 100.

III. — UTILISATION DE LA MÉTHODE « CENDRES-ALOURDISSEURS »

L'utilisation d'un poids de cendres déterminé, a pour effet d'éliminer les variations dues à la teneur en matières minérales.

L'utilisation d'un alourdisseur tamponne les variations de composition de cette matière minérale.

L'utilisation des deux techniques permet d'obtenir des mesures entièrement indépendantes des deux types de variations.

Soit, en effet, la mesure d'un élément dans une matrice composée de cendres, « n » fois concentrées par rapport au végétal initial et auxquelles on a ajouté une quantité « b » d'alourdisseur ; l'expression générale de l'intensité énergétique est :

$$E''' = F \cdot \frac{\pi_1 \cdot p}{(\pi - \sigma)\, p + (\mu - \sigma)\, m + (\beta - \sigma)\, b + \frac{\sigma}{n}}. \qquad (15)$$

L'intensité due au produit initial est :

$$E = F \cdot \frac{\pi_1 \cdot p}{(\pi - \sigma)\, p + (\mu - \sigma)\, m + \sigma}.$$

On remarque que :

$$\frac{E}{E'''} = \frac{(\pi - \sigma)\, p + (\mu - \sigma)\, m + (\beta - \sigma)\, b + \frac{\sigma}{n}}{(\pi - \sigma)\, p + (\mu - \sigma)\, m + \sigma}.$$

E sera inférieure à E'', si :

$$(\beta - \sigma)\, b_M + \frac{\sigma}{n} < \sigma.$$

Connaissant le facteur de « concentration », β et σ pour l'alourdisseur et la cellulose, on peut déduire la quantité d'alourdisseur b_M à ne pas dépasser pour obtenir une intensité au moins égale à celle de l'échantillon normal :

$$b < \frac{\sigma - \frac{\sigma}{n}}{\beta - \sigma} \qquad b_M = \frac{\sigma\,(n - 1)}{n\,(\beta - \sigma}.$$

Dans la pratique, β et σ différent pour chaque longueur d'onde mesurée et pour l'ensemble des longueurs d'onde du rayonnement excitateur.

On peut avoir expérimentalement une valeur de b_M de la façon suivante. Un échantillon végétal étant supposé à 8,3 p. 100 de matières minérales, on mélange 0,25 g de cendres à de la cellulose et à des quantités croissantes de sulfate de Sr, de façon à former des pastilles de 3 g. On mesure ensuite les raies $K\alpha$ de Fe, Cu, Zn, Mn et l'on compare à l'échantillon à 0,25 g de cendres sans Sr (auquel on attribue la valeur 100) .

On opère de même avec des pastilles contenant 2, 3, 4, 6 et 8 fois plus de cendres (tabl. 2).

On voit, dans l'exemple ci-dessus que, pour un facteur d'alourdissement b de 0,25-0,30, l'intensité est toujours supérieure à celle qu'aurait donnée l'échantillon initial dès que le facteur de concentration « n » est supérieur à 3 (fig. 5).

On considère maintenant un échantillon contenant toujours la même quantité de l'élément à doser (p constant) et toujours la même quantité de matière minérale (m constant), celle-ci allant de la magnésie ($\mu_1 + \mu_2$ minimum) au carbonate de Ca ($\mu_1 + \mu_2$ maximum) (fig. 6).

Dans ce cas, les variations de $\mu_1 + \mu_2$ (entre les limites de 8 p. 100 à 40 p. 100 de $COCa_3$) sont correctement tamponnées par 0,5 g de CO_3Ba (20 p. 100) et totalement supprimées par 1 g (40 p. 100).

En effet, entre 8 et 40 p. 100 de CO_3Ca, l'intensité varie de 17 500 à 16 500 im-

pulsions par 2 minutes pour 200 γ de Fe, soit 6 p. 100 environ. Or de telles variations de composition dans les cendres végétales ne se trouvent pratiquement jamais, une variation de Ca étant le plus souvent compensée par une augmentation de K

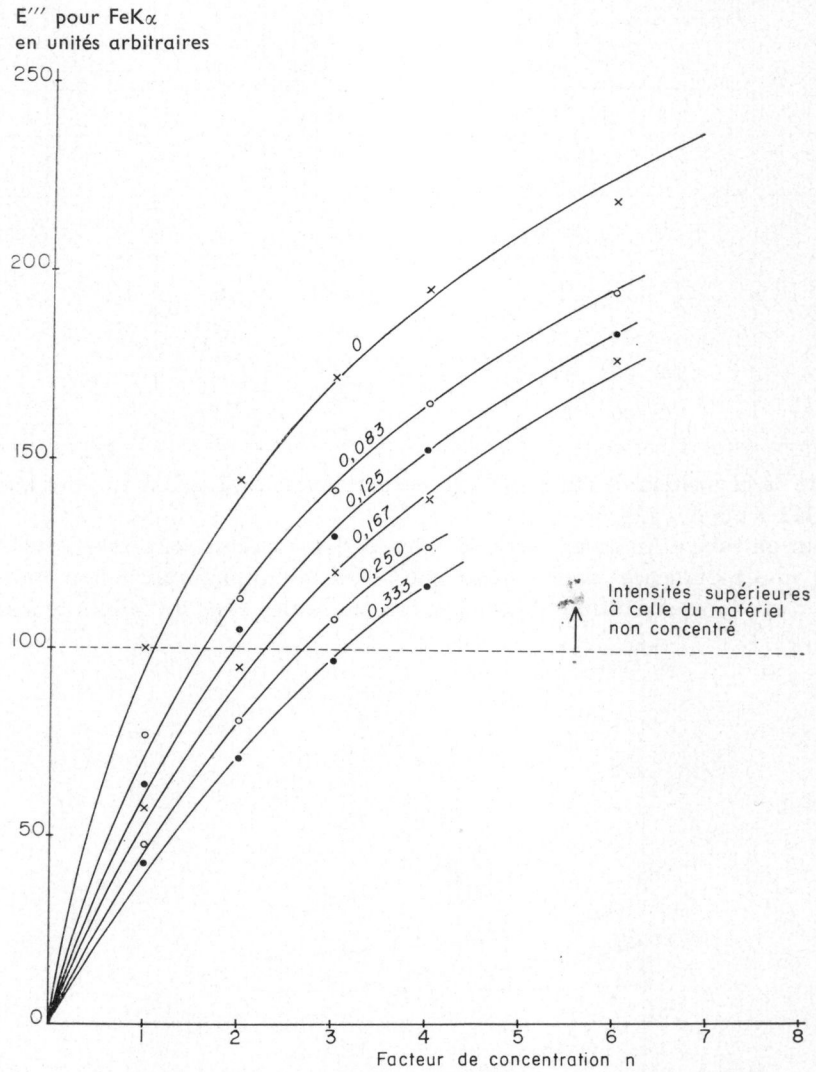


FIG. 5. — *Variations de l'intensité en fonction de la concentration pour divers taux d'alourdisseur*

dont les valeurs des coefficients massiques d'absorption sont très voisines de celles de Ca. Les variations de S et P sont nettement moins importantes et leurs effets sont encore amoindris par leurs valeurs plus faibles des coefficients d'absorption ; l'utilisation de sulfate de Sr, amenant une quantité fixe de S, importante par rapport à celle existant dans les plantes, tamponne également les variations de ces deux éléments voisins.

L'utilisation du Baryum comme alourdisseur est impossible pour les végétaux,

TABLEAU 2

Mesure de FeKα pour des facteurs de concentrations et d'alourdissement croissants

	Cendres en g	0,25	0,50	0,75	1	1,5	2
	m	0,083	0,167	0,250	0,333	0,500	0,666
	n	1	2	3	4	6	8
SO_4Sr en g	*b*						
0	0	100	145	172	196	218	254
			113	141	166	195	
0,25	0,083	75,5					
			106	130	153	184	
0,375	0,125	64					
				121	142	178	
0,50	0,167	59	96				
				108	128		
0,75	0,250	48	80,5				
1	0,333	45	72	97,5	117		

par suite de la position de Mn Kα (2,102) entre une raie Ba L_{γ_4}(I) à 2,075 et une raie Ba L_{γ_3}(I) à 2,134 Å.

Pour un tube d'Au et un cristal LiF, les angles respectifs sont 62°95, 62° et 64°, valeurs trop rapprochées pour obtenir une bonne définition, avec une mesure précise du fond, lorsqu'on utilise des fentes de 0°40, utiles pour les faibles teneurs.

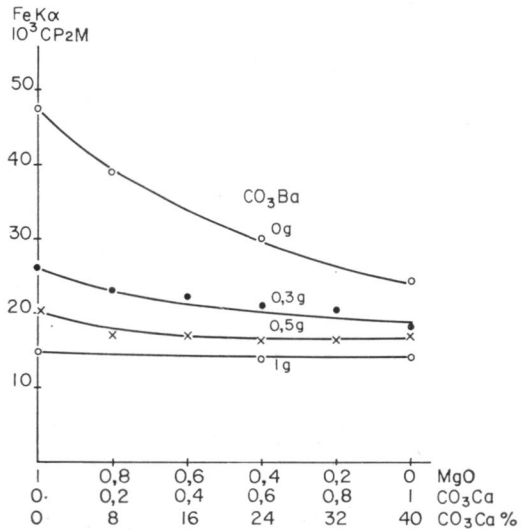


FIG. 6. — *Influence de composition de la matrice minérale pour divers taux d'alourdisseur* (Mesure de FeKα)

On peut voir sur les figures 6 et 7, que la raie Cu Kα est moins influencée par le remplacement Mg-Ca que la raie Fe Kα ce qui s'explique aisément par la position de ces deux raies dans l'échelle des valeurs des coefficients massiques d'absorption de Mg et de Ca

IV. — CONCLUSIONS

La méthode cendres-alourdisseurs, présente l'avantage de n'exiger aucune correction de matrice ou d'effet interélément. De plus, l'incinération du matériel végétal représente un facteur d'homogénéisation non négligeable, lorsqu'il s'agit d'analyser des végétaux difficiles à broyer (tiges de céréales), ou des matériaux qui, après broyage, se séparent en deux phases bien distinctes. C'est ainsi que les feuilles de vignes, d'ar-

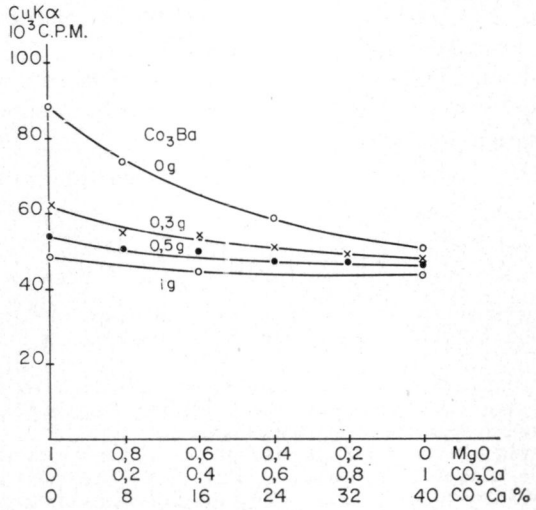


FIG. 7. — *Influence de la composition de la matrice minérale pour divers taux d'alourdisseur* (Mesure de CuKα)

tichauts, et plus généralement les parties de plantes possédant des poils, se présentent sous forme de poudre, bien séparée d'une bourre, les deux constituants étant absolument non miscibles. De même, la calcination présente un avantage pour les produits sucrés (fruits séchés) dont l'hygrométrie varie énormément, après le pastillage. On utilise au minimum 0,5 g de cendres végétales que l'on mélange à 0,5 g de sulfate de Strontium en réalisant la pastille sous pression, avec 2 g de cellulose.

Les gammes de références sont obtenues à l'aide de 2 g de cellulose imprégnée de solutions de Fe, Mn, Cu et Zn, et mélangée à 0,5 g d'alourdisseur et 0,5 g de carbonate de calcium qui représente la fraction minérale.

On peut aussi utiliser 1 g de cendres et conserver 0,5 g comme quantité de sulfate de Strontium à ajouter en guise d'alourdisseur.

L'inconvénient de cette technique est qu'elle nécessite l'incinération d'une quantité importante de matières végétales (environ 10 à 15 g de M.S.) si les éléments à doser sont en quantités très faibles.

On risque de plus d'introduire par l'alourdisseur des impuretés non contrôlées, le risque étant toutefois limité par l'utilisation de quantités équivalentes de Sulfate de Sr dans les standards.

De plus, la pastille ainsi préparée ne peut servir au dosage de Ca, de K, ou d'autres éléments légers, pour lesquels l'absorption du S introduit est très grande.

Le carbonate de Sr présente l'inconvénient d'être moins « lourd » que le sulfate. Quant au Ba, on a vu que certaines des raies de son spectre L, interfèrent avec la raie Mn K_α.

D'autres alourdisseurs comme La présentent le même inconvénient que le Baryum.

La méthode est donc applicable lorsque la quantité de matière sèche dont on dispose, est élevée ; dans ce cas, on utilisera la plus forte quantité de cendres compatible avec la cohésion de la pastille. Le Sulfate de Sr sera alors suffisant pour tamponner les variations qualitatives de la matière minérale.

Malgré ces préparations, la technique de dosage par fluorescence X de ces quatre éléments envisagés, reste plus rapide que les méthodes colororimétriques et plus reproductible pour les résultats obtenus avec Cu et Zn.

On donnera dans une publication ultérieure, des exemples d'utilisation de cette technique et des modes opératoires différents basés sur la mesure directe du coefficient global d'absorption de la matrice.

Reçu pour publication en décembre 1964.

SUMMARY

THE DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN PLANTS BY MEANS OF FLUORESCENCE ANALYSIS ; THEORETICAL CONDITIONS OF ANALYSIS.

The application of fluorescence analysis to plant material offers a certain advantage in the determination of some trace elements, due to its high sensibility as a result of the low coefficients of absorption of the main constituents of cellulose materials.

Nevertheless, determinations of Cu, Zn, Fe and Mn are interfered with by the greater or lesser concentrations of mineral matter and by variations in the composition of the latter. The main cause of interference may considerably be reduced by using calcined plants of constant weight.

Absorption increases, but assumes values rather close to one another ; the concentrations thus obtained result in increased intensities of the analytical spectra in spite of the enrichment obtained. For compensating for variations in the chemical composition of the ash (in wich Ca, K and Si play a major role in absorption in relation to the spectra of Fe and Mn), one may combine this method with a technique of enrichment which, however, depresses sensitivity.

It is shown that combination of the two techniques would eliminate the effect of interfering elements, by yielding umpulses superior to those emitted by the vegetal substance in form of dry matter.

One of the advantages of the method propounded is the determination of the ash/dry-matter ratio as an additional analytical value ; furthermore, ashing is an important factor in homogenization, dispensing with a thorough grinding of the dry matter. On the other hand, the technique requires rather high amounts of material which would yield adequate quantities of ash. However, even with ash in amounts less than those given in the instructions of procedure, it is still possible to proceed with the determination due to the carbonates of calcium and potassium as main constituents of plant ash.

ZUSAMMENFASSUNG

DOSIERUNG DER SPURENELEMENTE IN DEN PFLANZEN DURCH RÖNTGENFLUORESZENZ THEORETISCHE BEDINGUNGEN DER DOSIERUNGEN.

Die Anwendung der Röentgenfluoreszenzanalyse auf Pflanzen bietet gewisse Vorteile für die Dosierung einiger Spurenelemente, infolge ihrer sehr guten Empfindlichkeit, die auf den schwachen Absorptionskoeffizienten der Zellulolsehauptbestandteile beruht.

Jedoch sind die Dosierungen von Cu, Sn, Fe und Mn durch den mehr oder weniger hohen Anteil an mineralischer Masse und durch die wechselnde Zusammensetzung dieser gestört. Die erste Ursache der Interferenzen kann man bedeutend heruntersetzen, wenn man mit konstantem Gewicht der verglühten Pflanzen arbeitet.

Die Absorption der Masse nimmt zu, aber mit ziemlich nahen Werten. Die so erzielte Konzentration führt zu einer Erhöhung der Intensität der analytischen Linie, trotz der Belastung. Um die chemischen Anderungen der Asche auszugleichen (wo Ca, K, und Si infolge ihres Gehaltes und der massenhaften. Absorptionskoeffizienten gegenüber den Fe-Mn. Kα-Linien die grösste Rolle spielen) kann man dieser Methode die Technik der Belastung hinzufügen, was jedoch die Empfindlichkeit heruntersetzt.

Man zeigt, dass durch Zusammenwirken der zwei Techniken man sich von allen Effekten der Zwischenelementen befreien kann, indem man eine höhere Anzahl Impulse als von der Pflanze in Form von Trockenmasse erhält.

Einer der Vorteile der empfohlenen Methode ist die Bestimmung des Verhältnisses $\frac{\text{Asche}}{\text{Trockenmasse}}$ als ergänzendes Resultat. Ausserdem ist die Verbrennung ein nicht zu unterschätzender Homogeneisierungsfaktor, durch welchen sich ein gründliches Vermahlen der Trockenmasse erübrigt. Hingegen erfordert diese Technik ein ziemlich hohes Gewicht an Materalien, um eine genügende Menge Asche zu erzielen.

Sollte man jedoch über ein geringeres Gewicht an Asche verfügen, als dasjenige, das durch die Handhabung vorgeschriedeben ist, so kann man jederzeit durch Ca- und K-Carbonate ergänzen, die ja die Hauptbestandteile der Pflanzenasche sind.

Дозажи микроэлементов растений при помощи флуоресценции лучей X. Теоритические условия дозажей.

Р. ГЕНЕЛОН.

РЕЗЮМЕ

Применение флуоресценции лучей X при анализе растительных веществ представляет определенные преимущества при дозажах некоторых микроэлементов благодаря его сильной чувствительности, вызванной, в свою очередь, слабыми коэффициентами поглощения главных составных элементов целлулозного вещества.

Однако, большие или меньшие содержания минеральных веществ в почве и изменения в их составе, мешают точному дозажу меди, цинка, железа и марганца. Первую иричину интерференций можно нормально устранить на озоленных образцах растений, доведенных до постоянного веса.

Поглощение вещества увеличивается, придерживаясь все-же на величинах близких к исходным. Концентрациа достигнутая таким образом вызывает усиление интенсивности аналитических полос, несмотря на полученное таким способом утяжеление. Для компенсации химических изменений в золе (в которой Ca, K и Si играют главную роль по количеству их содержания и коэффициентов поглощения по отношению к полосам Fe, Mn, Kχ), можно сочетать с этим методом технический прием « утяжелителя », который однако ослабляет чувствительность метода.

Автор доказывает, что сочетая оба технические приема, получается возможность освободиться ото всех возможных эффектов взаимодействия между элементами, и, даже получить большее количество импульсов чем то, которое дается растением приведенным в форму сухого вещества.

Одним из преимуществ рекомендуемого автором метода является возможность определения соотношения $\frac{\text{зола}}{\text{сухое вещество}}$, в качестве дополнительного результата. Вместе с тем, озоление представляет из себя фактор гомогенизации который нельзя не учесть и который делает безполезным размельчение сухого вещества. Этот технический прием требует, наоборот, от матерьяла, довольно крупного веса, для получения достаточных количеств золы.

Нужно отметить, однако, что в случаях, когда вес золы не достигает необходимой для этого способа цифры, всегда есть возможность пополнения при помощи углекислых кальция или калия, являющихся главными составными частями золы.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BIRKS L. S., 1959. X-Ray Spectrochemical analysis. Interscience Published, Inc., N. Y.

BRANDT C. S., LAZAR V. A., 1958. Analysis of dried Plant Material by X-Ray Emission Spectrograph. *Agr. and Food Chemistry.*, vol. 6, nº 4, 306-309.

CAEYMAEX I. L., 1964. Propriétés des rayons X. Publication Philips, Bruxelles, 1964.

CLAISSE F., 1956. Analyse quantitative précise par fluorescence des rayons X. Publ. nº 327. Ministère des Mines, Québec.

JOHNSON G. H., WISCHMEIER R. E., 1955. The X-Ray Spectrometric Determination of Zinc in aqueous solutions. *Bull. Tech. Center Ferro Corporation*, nº 12, Cleveland 5, Ohio.

LAZAR V. A., BEESON K. C., 1958. The Determination of Copper and Molydbenum in Plants by X-Ray Spectrography. *Journ. of the A. O. A. C.*, vol. 41, nº 2, 416-419.

LIEBHAFSKY H. A., WINSLOW E. H., PFEIPFER H. G., 1960. X-Ray Absorption and Emission. *Anal. Chem.*, **32**, 240-248.

LIEBHAFSKY H. A., 1962. Modern Analytical Chemistry. A subjective View. *Anal. Chem.*, **34**, 23-33.

LIEBHAFSKY H. A., WINSLOW E. H., PFEIFFER H. G., 1962. X-Ray Absorption and Emission. *Anal. Chem.*, **34**, 282-294.

POMEY G., 1961. Notions fondamentales sur les rayons X. Publication Philips, Milan, 1961.

TÖGEL K., 1959. Röntgen fluoreszenzanalyse. Siemens & Halske A. G., nº 4, 124-132.

ZEMANY P. D., PFEIFFER H. G., LIEBHAFSKY 1959. Precision in X-Ray Emission Spectrography Background present. *Anal. Chem.*, **31**, 1776-1778.

Ann. agron., 1964, **15** (6), 667-691.

LES DÉFICIENCES EN ZINC CHEZ LES VÉGÉTAUX ET LEURS CAUSES

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

A. DARTIGUES

Station d'Agronomie,
Centre de Recherches agronomiques du Sud-Ouest,
Pont-de-la-Maye, (Gironde)

SOMMAIRE

Après avoir souligné l'importance que prennent actuellement en agriculture les maladies de carences en oligo-éléments, on rappelle les connaissances aujourd'hui acquises en matière de déficience en zinc dans les sols et les plantes.

Les principales causes de ces déficiences sont examinées, plus particulièrement celles qui sont susceptibles de mettre en jeu la disponibilité du zinc pour la plante. Les méthodes de diagnostic de carence sont décrites mais l'auteur note les difficultés d'établissement de critères de valeur basés uniquement sur les analyses des sols ou des tissus végétaux.

Une meilleure connaissance des phénomènes physico-chimiques et biologiques liant le zinc et le sol est encore nécessaire pour apporter une solution à tous ces problèmes de déficiences.

INTRODUCTION

Le problème des carences en oligo-éléments dans les végétaux prend depuis quelques années une importance sans cesse croissante.

Sans doute les progrès de la Chimie contribuent-ils à ouvrir dans ce domaine de la recherche un champ d'activité plus vaste, il est certain cependant que l'on constate parallèlement l'apparition fréquente de troubles dans la nutrition des plantes, liés à une déficience en micro-éléments. Très récemment, une grave déficience en zinc a été signalée sur maïs dans le sud-ouest de la France, caractérisée par la soudaineté de ses manifestations et son extension actuelle.

L'évolution des techniques culturales pourrait être une des causes d'apparition de ces accidents.

Une meilleure connaissance des travaux consacrés au zinc pourra aider à formuler ou à vérifier d'autres hypothèses.

C'est pourquoi, il nous est apparu utile de faire le point des résultats actuellement acquis en matière de déficiences en zinc.

Cette revue bibliographique, qui s'inspire largement de certains travaux de synthèse sur ce sujet, particulièrement ceux de THORNE aux U. S. A. en 1957, rappelle les principales recherches réalisées.

Son but est aussi de faire mieux connaître en France les différents aspects d'un problème de carence, dont on peut penser qu'il se posera à nouveau pour différentes cultures.

I. — HISTORIQUE

Les premiers travaux, effectués en France par JAVILLIER (1907, 1912, 1914) et MAZE (1914, 1915, 1919) montrèrent que le zinc est un élément utile sinon indispensable à la croissance des plantes. Le rôle essentiel du zinc ne fut généralement admis que vers 1926 à la suite des observations de SOMMER et LIPMAN sur tournesol et orge, confirmant celles de MAZE et celles résultant de la découverte des premières déficiences en zinc en Floride en 1927, par ALLISON, BRYAN et HUNTER.

Puis, les travaux américains de CHANDLER (1931), JOHNSTON (1933), ALBEN (1933), DEMAREE (1933), PARKER (1934) montrèrent que des applications de zinc à des pêchers, orangers et autres espèces fruitières, étaient capables de faire disparaître certaines anomalies décrites sous les noms de « *Little-leaf* », « Rosette » (nanisme foliaire et extrémités court-nouées) ou de « *Mottle-leaf* » (marbrure des feuilles).

Dans les années 1936 et 1937, HOAGLAND et *coll.*, CHAPMAN et *coll.*, reproduisirent, à l'aide de solutions contrôlées, ces mêmes symptômes qu'ils firent disparaître par addition de zinc.

Mieux connues, depuis lors, les déficiences en zinc ont été observées dans le monde entier sur toutes sortes de cultures. En Europe, et en France notamment, elles ont été retrouvées sur des arbres fruitiers (poiriers, pommiers, pêchers, cerisiers) dans des sols très divers : JAVILLIER (1948), BARBIER (1948), MULDER (1948, 1950), CHABANNES, TROCME, BARBIER (1949, 1950), DELMAS H. et BERNHARD (1951), DELMAS H. (1953 et 1955).

En cultures annuelles, ces carences ont également été remarquées : sur le lin par ANSELME et BOURGEOIS (1958) et sur maïs par W. ROUTCHENKO (1961). La poursuite de cette dernière étude en 1962 et 1963 par DARTIGUES, DELMAS et *coll.* permit de préciser certains caractères de cette carence.

II. — RÔLE PHYSIOLOGIQUE DU ZINC ET DISTRIBUTION DANS LA PLANTE

Le zinc, oligo-élément dynamique, est indispensable à la vie des plantes. C'est un composant nécessaire de plusieurs systèmes enzymatiques qui régularisent, à l'intérieur de la plante, diverses activités du métabolisme, en particulier les processus d'oxydo-réduction.

Le rôle du zinc dans l'*anhydrase carbonique* a été démontré chez les plantes par NEISH (1939), DAY et FRANKLYN (1946), BRADFIELD (1947). La catalyse de la réaction $CO_3H_2 \rightarrow H_2O + CO_2$, ne peut se réaliser sans le zinc associé à cette diastase. Chez de nombreuses plantes, cette association du zinc et de la molécule protéinique de l'enzyme se ferait sous une forme non dialysable.

En 1952, WOOD et SIBLY montrent qu'il existe une relation directe entre la déficience en zinc des plantes et leur faible teneur en anhydrase carbonique. L'arrêt dans l'élaboration des protéines associées à cette enzyme entraînerait ainsi un blocage de réactions du métabolisme.

L'*Aldolase*, qui catalyse la division des molécules d'hexose diphosphate en deux molécules de triose phosphate, est activée en présence de zinc (QUINLAN, WATSON, 1951).

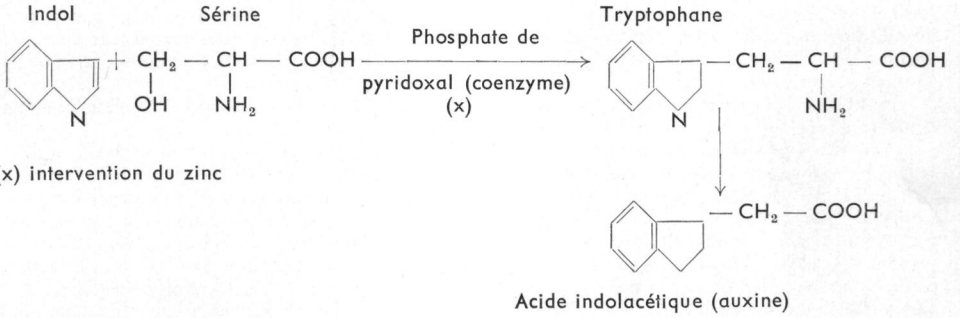
D'après VALLÉE et *coll.* (1956), une autre enzyme, contenant du zinc ou dépendant du zinc pour son action, est la *triosephosphate déhydrogénase*. Elle intervient dans l'oxydation puis la phosphorylation de l'aldéhyde-phospho-glycérique avec production d'acide diphosphoglycérique, réaction essentielle dans la glycolyse des glucides lors des processus de respiration et de fermentation.

La formation des *auxines* (substances motrices de la croissance des plantes) est également liée à la présence du zinc. Un des aspects de la carence zincique est en effet l'absence d'allongement de la tige, provoquant le phénomène de « Rosette », chez les arbres fruitiers et le Lin notamment. F. SKOOG

(1940) considère que la diminution de la production en auxines est spécifique des déficiences en zinc et résulte d'un ralentissement de l'activité de la peroxydase.

TSUI (1948) précise que le zinc intervient directement dans la synthèse du tryptophane et que l'auxine est produite elle-même par le tryptophane.

Après les travaux de UMBREIT et *coll.* (1946), NASON et *coll.* (1950), WOOD (1953), on peut schématiser ainsi le rôle du zinc dans la formation des auxines.



La déficience en zinc contribue, d'après WU et TSUI (1959), à diminuer l'action de la peroxydase, hypothèse avancée par SKOOG, mais aussi de la catalase et des polyphénoloxydases.

Le zinc tend à accroître les teneurs en acide ascorbique et en chlorophylle dans les feuilles (PEIVE et RIN'KE, 1957. *Étude sur la laitue*).

Chez certains micro-organismes, il est indispensable à la synthèse de substances définies, en particulier à l'élaboration du tryptophane, de la phosphofructokinase et de la glycéraldéhyde phosphate déhydrogénase par *Aspergillus niger* (D. BERTRAND et A. DEWOLF, 1958-1961).

Distribution du zinc dans la plante saine

Elle varie suivant l'âge de la plante, la nature des organes et certains facteurs d'environnement. La concentration en zinc dans les parties des plantes en voie de croissance active est plus élevée que dans les tissus plus âgés.

Dans les conditions normales de nutrition, le zinc se distribue uniformément dans les feuilles et ne se concentre pas dans les vaisseaux. Cependant, il peut s'accumuler dans les tissus avoisinant les nervures primaires du limbe de la feuille de maïs en pleine croissance et particulièrement autour des nœuds de la tige (CHU, 1959). Cette concentration diminue très vite en dessous et au-dessus des nœuds.

BERGH (1952), à l'aide de zinc radioactif apporté au sol, a suivi sa distribution dans les différents organes du pois. Après 36 jours, la racine a reçu 0,30 p. 100 du zinc marqué, la tige 0,11 p. 100 la feuille 0,27 p. 100, la fleur 0,01 p. 100, la gousse 0,16 p. 100, la graine 0,19 p. 100. Ainsi, plus du quart du zinc absorbé se situe dans les feuilles.

De même, chez l'avoine, 20 à 30 p. 100 du zinc se rencontre dans les feuilles et surtout dans les chloroplastes. WOOD et SIBLY (1950) montrent qu'il n'est pas transporté dans les autres organes depuis les feuilles. Les inflorescences bénéficieraient de l'apport des racines et de la partie médiane de la tige.

La distribution du zinc dans la plante peut être aussi influencée par certains facteurs. OZANNE (1955) a signalé qu'une forte intensité lumineuse serait favorable à la rétention d'une plus grande quantité de zinc dans les racines. Le rôle du phosphore, de l'azote et du fer est à noter également.

On verra plus loin que ces éléments peuvent contribuer à l'apparition de déficiences en zinc.

La distribution du zinc dans la plante carencée

Dans le trèfle souterrain, RICEMAN et JONES (1960) utilisant du radiozinc montrent que dans les premiers stades de la déficience, un peu de zinc émigre des feuilles les plus âgées, des racines et des tiges principales. Puis, lorsque la croissance a presque cessé, la concentration du zinc reste légèrement plus élevée dans les organes les plus jeunes.

BIDDULPH (1953) a montré que le zinc précipite dans les vaisseaux des plantes cultivées en solutions nutritives riches en phosphore. (Voir les relations entre phosphore et carences en zinc).

III. — SYMPTÔMES VISUELS EXTERNES ET MORPHOLOGIE DE LA PLANTE CARENCÉE

Les symptômes des premières carences ont été décrits par SOMMER (1928) sur orge, vesce et haricots en cultures expérimentales et aussi par CHANDLER (1931) sur arbres fruitiers, sous les noms de « *Little-leaf* », « Rosette », indiquant le caractère de rabrougrissement des jeunes rameaux. Ces derniers symptômes se rencontrent sur divers arbres à feuilles caduques : pommiers, poiriers, pruniers, noyers, etc.

Sur *Citrus*, la déficience en zinc se manifeste par une chlorose internervaire rappelant une marbrure (« *Mottle-leaf* »).

Ces signes visuels de carence ont été observés sur un grand nombre d'espèces végétales. Le tableau suivant résume ceux concernant des plantes cultivées dans nos régions (tabl. 1).

DUFRENOY et REED (1934) ont décrit différents états de transformation et de dégradation des tissus sur *feuilles* de *Citrus*. Les cellules palissadiques sont très inégales, certaines courtes et larges, par comparaison avec les cellules normales en colonnes. De nombreuses cellules montrent des chloroplastes dépourvus d'amidon. Les glucides qui parviennent aux bourgeons sont accumulés dans les mitochondries et les tissus du méristème sont incapables de les utiliser. La croissance est inhibée. Les cellules grandissent au lieu de se différencier. Elles peuvent accumuler des composés phénoliques, des cristaux d'oxalate de calcium, de la lécithine, des tannins (REED, 1941). Cela traduit, comme il a été dit plus haut, un des rôles du zinc dans le métabolisme du carbone dans la plante.

REED et DUFRENOY (1942) expliquent la formation d'agrégats de Pyrocatéchol dans les vacuoles des cellules de plantes déficientes en zinc, par une désorganisation du système protecteur des phénols, normalement conditionné par des donateurs d'hydrogène, tels que l'acide ascorbique ou la cystéine.

Au niveau des racines, ELTINGE et REED (1940) ont décrit les effets de la déficience en zinc sur la tomate. Les tissus cellulaires sont modifiés. Dans les assises de croissance, les cellules sont agrandies, irrégulières, avec de nombreuses lacunes. Les tissus âgés se nécrosent. L'amidon est absent des cellules ; par contre, certains produits du métabolisme s'accumulent comme dans les feuilles : tannins, graisses, oxalate de calcium.

Dans leur aspect général, les racines sont anormales, renflées près du bout avec des grappes de racines fasciculées. CARLTON (1954) observe également le développement de petites tumeurs près de l'extrémité des racines de tomates. Il constate à ce niveau et dans le cambium une cessation de l'activité du méristème.

IV. — DISTRIBUTION DU ZINC DANS LA NATURE

A. *Les minéraux et les roches*

Le zinc est un des métaux les plus uniformément distribués dans les roches. D'après GOLDSCHMIDT (1954), on le rencontre plus particulièrement à l'état de sulfures, le minéral le plus commun étant la Blende ou Sphalérite, très répandu dans les gites d'imprégnation des calcaires et des dolomies.

La Smithsonite est une forme carbonatée du zinc, provenant probablement de l'époque secondaire, coexistant avec la blende et d'autres minéraux dans certaines zones d'oxydation et pouvant se substituer à des formes silicatées (Calamine).

D'après KRAUSKOPF (1956), il y aurait dix fois plus de zinc dans les schistes argileux que dans les grès. Les roches calcaires et dolomitiques auraient une teneur en zinc comprise entre 3 et 15 p. 100, celle de la moyenne de la croûte terrestre. La concentration relativement élevée de cet élément dans les sols formés sur roches carbonatées serait due à la désagrégation de ces roches.

Des estimations ont été faites par GOLDSCHMIDT (1954), qui trouve dans la croûte terrestre 80 p.p.m. et MASON (1960) : 65 p.p.m. de zinc total.

VINOGRADOV (1959) donne les chiffres de 130 p.p.m. pour les roches basiques, 60 p.p.m. pour les roches acides et 80 p.p.m. pour les roches sédimentaires.

B. *Géographie et pédologie*

Les sols montrent moins de variations dans les teneurs en micro-éléments que les roches qui les ont formés. Ils contiennent en moyenne, d'après VINOGRADOV, 58 p.p.m. de zinc, selon SWAINE (1955) : 40 p.p.m., MITCHELL (1656) : entre 50 et 100 p.p.m.

TABLEAU I

Description de quelques symptômes visuels de carence

Arbres fruitiers	Rameaux et branches	Feuilles	Bourgeons et observations diverses
Cerisier (DELMAS H., 1955)		Jaunissement internervaire par taches irrégulières au début, puis couvrant tout le limbe, à l'exception des nervures ; feuilles petites souvent en gouttières, disposées en rosettes	Fruits petits, bourgeon terminal donnant une petite rosette de feuilles sur un rameau dénudé.
Pêcher (NELSON et BEAR, 1949)	Rameaux courts	Chlorotiques ; marbrures progressant vers le haut pour les feuilles les plus basses ; feuilles étroites plus ou moins ondulées ; en rosettes. Défoliaison progressant vers le haut.	Moins de bourgeons à fruits. Fruits difformes.
Poirier	Rabougrissement entre-nœuds courts.	Feuilles petites, étroites, Rosettes terminales. Jaunissement internervaire.	Fruits rabougris
Pommier (DAVIDSON et JUDKINS, 1949); (BARBIER, 1948)	Rameaux courts pouvant se développer en dessous des brindilles dénudées portant des feuilles presque normales au début. Après la première année les extrémités peuvent mourir	Premières feuilles petites, dures, parfois marbrées vers le haut des tiges, devenant étroites, ondulées sur les bords, de couleur jaune.	Fruits peu nombreux, petits et difformes.
Vigne (GÄRTEL)	Rameaux courts	Jaunissement internervaire ; feuilles petites, souvent déformées. Asymétrie et large ouverture du sinus pétiolaire. Dentelure marginale très marquée.	Formation irrégulière des baies. Grappe incomplète.
Arbres fruitiers en général	Brindilles fines. Entre-nœuds courts	Feuilles petites, étroites, plus ou moins ondulées, chlorotiques au début. Feuilles en rosettes. Défoliaison partant de la base vers l'extrémité des rameaux.	Fruits petits et difformes.
PLANTES ANNUELLES			
Avoine (PIPER, 1940)		Feuilles chlorotiques se nécrosant ensuite.	
Betterave (VAN SHREVEN, 1937 ; PIPER, 1940)		Nécroses brunâtres. Dessèchement du bout des feuilles. Seuls les pétioles restent verts.	
Courge (HOAGLAND et *coll.*, 1936)		Feuilles marbrées avec plages nécrosées.	
Fève (SOMMER, 1928)			Chute des bourgeons foliaires et floraux, les gousses ne se développent pas.

TABLEAU I (suite)

Plantes annuelles	Tiges	Feuilles	Bourgeons et fruits
Haricot (SOMMER, 1928)		Défoliaison.	Chute des bourgeons floraux.
Houblon	Entre-nœuds courts.	Jaunissement internervaire, défoliaison.	
Lin (MILLIKAN, 1942) (ANSELME, 1958)	Entre-nœuds courts.	Nécroses blanches sur feuilles moyennes. Feuilles supérieures avec taches brunes, huileuses, auréolées d'une zone blanchâtre. Rosette au-dessus des cotylédons.	Mort du bourgeon terminal. Développement de bourgeons latéraux donnant des ramifications à l'aisselle des cotylédons.
Maïs (BARNETTE et *coll.*, 1935-1936)	Tiges courtes.	Sur les feuilles les plus âgées, léger jaunissement internervaire dans le premier tiers basal du limbe, progressant rapidement vers une large bande décolorée presque translucide. Ensuite nécroses.	Bourgeon blanc ou légèrement jaunâtre.
Orge (SOMMER, 1928)	Les extrémités cessent de croître.	Chlorose uniforme suivie d'un dessèchement.	
Pois cultivé (PIPER, 1940)	Tiges dures et érigées.	Nécroses sur feuilles basses aux parties marginales et aux extrémités.	Pas de floraison
Pomme de terre (JONES et *coll.*, 1949).	Dans les carences graves, taches brunes sur les tiges. Les Plantes sont petites.	Taches irrégulières brun grisâtres à bronzées, surtout dans la partie médiane de la plante, parfois sur feuilles plus âgées ou plus jeunes, parfois sur les pétioles dans les cas graves. A la fin, presque toutes les feuilles sont touchées.	
Sorgho	Tiges courtes.	Symptômes similaires à ceux du maïs.	
Tabac Mc MURTREY 1949)	Entre-nœuds courts	Légère chlorose sur les bordures des feuilles les plus basses, puis nécrose des tissus chlorotiques en plaques s'élargissant rapidement. Les nervures se dessèchent ensuite. Feuilles épaissies.	
Tomate (HOAGLAND et ARNON, 1938).		Folioles asymétriques, marbrées et nécrotiques.	

Les valeurs extrêmes rencontrées sont de l'ordre de 10 et 300 p.p.m. (WIKLANDER, 1958), pouvant dans des cas exceptionnels être inférieures à 10 p. p.m. ou dépasser 1 000 p.p.m. (MITCHELL, 1956); les sols dérivant de roches basiques étant les plus riches en zinc, les sols sableaux ou podzoliques, les plus pauvres.

On sait, avec HIBBARD (1940), que les horizons de surface sont enrichis en éléments minéraux par la décomposition des débris organiques du couvert végétal. Il y aurait ainsi normalement plus de zinc total près de la surface du sol qu'en profondeur (THORNE et *coll.*, 1942).

On connaît cependant peu de choses sur les mouvements du zinc le long du profil pédologique. Ils seraient favorisés, comme nous le verrons plus loin, par la formation de composés organo-métalliques solubles, selon un processus qu'une meilleure connaissance de la physico-chimie de cet élément pourra permettre d'expliquer. Un des facteurs importants touchant à la mobilisation ou à l'immobilisation des oligo-éléments dans le sol est aussi le drainage. Les formes directement échangeables de zinc se situeraient généralement dans les horizons superficiels des sols bien drainés. On les trouverait plutôt concentrées en profondeur, d'après BUTLER (1954), dans les sols mal drainés.

V. — LES FACTEURS DE CARENCE

Les roches et les sols qui en dérivent contiennent, le plus souvent, des réserves importantes de zinc. VINOGRADOV (1959) estime à 58 p.p.m.la moyenne des sols, ce qui équivaut à une réserve comprise entre 120 et 170 kg de zinc par hectare, pour la partie habituellement travaillée du sol. Si on compare ces chiffres avec ceux correspondant à un prélèvement moyen d'une culture (par exemple 60 quintaux par hectare de maïs grain à 17 p.p.m. de zinc (THOMPSON, 1962) exportent environ 100 grammes de zinc), on voit que les réserves du sol devraient suffire très largement à subvenir aux besoins des cultures. Les sols des U. S. A., qui ont été les plus étudiés, renferment ainsi, pour la plupart, suffisamment de zinc.

Néanmoins, il existe des carences très nombreuses. Leurs causes découlent, soit d'un niveau naturel en zinc insuffisant, soit d'un processus de fixation dans le sol qui retient cet élément sous une forme peu utilisable par la plante, ou bien de facteurs d'ordre physiologique entraînant une mobilisation du zinc absorbé par la plante.

A. — PAUVRETÉ NATURELLE DES SOLS EN ZINC. APPAUVRISSEMENT PAR LES CULTURES

La faiblesse des réserves totales peut parfois être le facteur limitant de la croissance des végétaux. ALBEN et BOGGS (1936) signalent de telles déficiences sur des sols acides, dont la teneur en zinc total est très faible ; de même YOSHINORI (1963) sur des sols latéritiques. Les sols de texture grossière, soumis à de fortes intempéries, possèdent généralement une fertilité médiocre et un niveau naturel en zinc insuffisant.

Cela peut être le cas également lorsqu'il y a déplacement des sols par l'érosion ou par des nivellements mettant à nu, par troncature du profil, un sous-sol plus pauvre. La mise en culture de ces terres risque d'entraîner souvent des déficiences en zinc sur les plantes.

Les prélèvements par les cultures, sans restitutions, peuvent constituer un autre facteur d'apparition des carences zinciques. Les arbres fruitiers et les plantes à enracinement profond qui vont se nourrir en partie dans un sous-sol plus difficilement accessible aux outils et aux engrais, subiront quelquefois, par suite de l'épuisement progressif du sol en zinc, les atteintes de la carence.

Cela pourra être aussi le cas de cultures exigeantes implantées sur des sols pauvres dont il est délicat de maintenir en équilibre les éléments nutritifs.

B. — LES AUTRES FACTEURS METTANT EN JEU LA DISPONIBILITÉ DU ZINC DANS LES SOLS

1. *Les facteurs physico-chimiques*

a) *Rôle des colloïdes minéraux du sol.*

Comparant les courbes de sorption du zinc et du déplacement du calcium dans le sol, JONES et *coll.* (1936), puis ELGABALY et JENNY (1943) montrent que le zinc participe au processus d'échange de la fraction argileuse. D'après HIBBARD (1940) et BROWN (1950), des quantités relativement faibles de zinc dans le sol sont libérées à l'aide de sels neutres. Par contre, des solutions de sels acides et des acides dilués en déplacent beaucoup plus.

ELGABALY et JENNY pensent également que le zinc du sol, libéré par les acides seulement, correspond à une forme de complexe monovalent $(ZnCl)^+$ et $(ZnOH)^+$ maintenu dans la couche interne de la double couche électrique des argiles. Les solutions de sels, quant à elles, ne libèreraient que le zinc divalent $—(Zn)^{++}$.

Cette hypothèse était suggérée aussi par HIBBARD (1940). Selon cet auteur, seul l'ion H serait assez petit pour pénétrer à l'intérieur de cette couche et déplacer le zinc fixé.

Les modes de fixation du zinc sur les argiles ont été étudiés également par NELSON et MELSTED (1955) à la suite des travaux de BRAY (1942) et MELSTED, BRAY (1947). Ils emploient ^{65}Zn comme

traceur. Dans un système de sol ou d'argile H désaturé, ils établissent que le zinc est très fortement fixé.

Ils classent ainsi les cations d'après leur rétention :

$$H > Zn > Ca > Mg > K$$

Dans deux systèmes de sols H et Ca, ils constatent l'existence de deux formes de zinc échangeable comme l'avaient montré HIBBARD (1940) et BROWN (1950), les solutions acides, en particulier HCl 0,1 N, déplaçant seules l'une et l'autre forme de zinc. Ils pensent cependant que la fraction de zinc acido-soluble n'occupe pas de sites particuliers d'échanges dans le réseau cristallin des sols ou des argiles.

DEMUMBRUM et JACKSON (1956) ont montré qu'une montmorillonite-Ca peut fixer de grandes quantités de zinc échangeable, à partir de solutions neutres très diluées, en équilibre avec des composés peu solubles (sels ou oxydes de zinc). En solution acide ou neutre, la montmorillonite, en présence de zinc, a sa capacité d'échange augmentée. Ces auteurs, cherchant à expliquer le comportement du zinc à l'égard des argiles à couche silicatée, envisagent la possibilité de formation de liaisons chimiques du type : Zn—O—Al ou Zn—O—Al, rendant le zinc plus énergiquement lié que celui

$$\begin{array}{c} \\ | \\ H \end{array}$$

fixé par simple échange ionique.

ELGABALY (1950) montre le rôle que peut jouer le magnésium dans le mécanisme de fixation du zinc par les colloïdes minéraux. Il pense que le zinc peut remplacer les ions Mg dans le réseau cristallin au voisinage des surfaces des particules colloïdales.

Les mêmes conclusions sont obtenues par JURINAK et BAUER (1956), en utilisant la technique de dilution isotopique. La similitude en taille et en charge des ions zinc et magnésium (rayon ionique du zinc = 0,83 Å et du magnésium = 0,78 Å, calculés par EVANS, 1948) permettrait au zinc d'occuper des sites magnésiens ; il se rendrait de la sorte indisponible.

Cette hypothèse se trouve en accord avec les constatations de MERILL, POTTER et BROWN (1953) selon lesquelles des applications au sol de magnésium augmentent la teneur en zinc des feuilles de Tung (*Aleurites fordii*), alors que des applications de zinc augmentent l'absorption du magnésium. Inversement, COMPS (1945) avait signalé une aggravation des symptômes de la carence en zinc sous l'effet d'une déficience magnésienne.

Cependant, les minéraux calciques contenant du carbonate de magnésium ont montré une grande capacité d'adsorption pour le zinc, due à cette compatibilité de l'ion zinc vis-à-vis de la texture cristalline du carbonate de Mg. La carence en zinc peut être aggravée dans des sols acides qui sont chaulés avec des calcaires magnésiens, par le jeu de l'accroissement du pH (voir plus loin) et un abaissement de la disponibilité en zinc.

C'est ce qu'ont pu démontrer SEATZ, STERGES, KRAMER (1959) sur des cultures de lin et de sorgho.

b) *Le pH du sol.*

Certains exemples de carences absolues en zinc du sol ont été donnés par ALBEN et BOGGS (1936) sur des sols à pH-eau < 5,5 très pauvres en zinc total. Cependant, les déficiences les plus courantes se rencontrent dans des sols dont le pH dépasse 6 (CAMP et REUTHER, 1937), dans les sols calcaires (LEEPER, 1952), dans les sols acides chaulés (WOLTZ et *coll.*, 1953 ; WINTERS et PARKS, 1955). Ces sols peuvent avoir une réserve totale en zinc suffisante. A pH 6,5 l'absorption du zinc par l'avoine passe par un minimum (LOTT, 1938). D'après STEWART et LEONARD (1956) elle est maximale pour le zinc dans un sol à pH 4. Chez le sorgho, elle diminue fortement à la suite de l'addition de 2 tonnes/hectare de carbonate de chaux en sol sableux, pour une élévation du pH consécutive de 5,7 à 6,6 (WEAR, 1956). Cet auteur pense que la réduction de la disponibilité du zinc pour la plante est conditionnée par le pH et non par le calcium. En effet, une application de carbonate de sodium, en faisant croître le pH, diminue également l'absorption du zinc. Par contre, le sulfate de calcium, apporté à raison de 2 tonnes/hectare, ne diminue pas la teneur en zinc du sorgho ; celle-ci augmente légèrement lorsque le pH du sol passe de 5,6 à 4,8.

BOAWN et *coll.* (1960), d'après des expériences au champ, montrent également une meilleure utilisation du zinc par le sorgho et la pomme de terre lorsque le pH est acide que dans le cas où le pH devient plus alcalin.

De la même manière, une diminution du pH du sol permet d'augmenter la quantité de zinc extraite à l'aide d'une solution normale de NaCl (PEACH, 1941).

EPSTEIN et STOUT (1951) montrent que l'augmentation de la concentration en ions hydrogène de la solution d'un sol augmente parallèlement les quantités de zinc soluble.

De nombreuses observations de déficiences en zinc sur des sols à des pH compris entre 6 et 8 ont été faites aussi par CHANDLER (1937), THORNE et WANN (1950), GREENWOOD et HAYFRON (1951),

SHAW et DEAN (1952). PEACH affirme que tout le zinc est fixé à pH 9,0. Des essais d'explication de l'insolubilisation du zinc dans les sols à pH alcalins ont été présentés.

Ainsi, d'après BERHEIM et QUINTIN (1950), deux types de zincates seraient susceptibles de se former. L'acide zincique $HZnO_2^-$ prévaudrait pour des concentrations alcalines faibles, et la forme ZnO_2^{--} (ion zincate) lorsque ces concentrations augmentent. Un état d'équilibre entre les ions zincates, zinc et hydroxydes a été mis en évidence par ces auteurs dans les solutions alcalines.

Dans le même ordre d'idées, JURINAK et THORNE (1955), utilisant du zinc radioactif, ont étudié la possibilité de formation de zincates en sols alcalins, et particulièrement dans un système Zinc-Bentonite. Ils mettent l'accent sur les différences de déplacement du zinc dans le système argile sodique ou potassique, d'une part, et calcique, d'autre part, à différents pH.

Dans le premier cas, la solubilité du zinc diminue depuis les pH très bas pour atteindre un minimum entre 5,5 et 6,7. Lorsque la réaction tend vers l'alcalinité, la solubilité du zinc augmente également. Il y aurait, dans ce cas, formation de zincates alcalins solubles.

Dans le deuxième cas, système argile calcique, la solubilité atteint un minimum à pH 7,6 ; l'augmenttion du pH n'augmente plus la quantité de zinc soluble. Il y aurait formation d'un zincate de calcium insoluble.

Les auteurs suggèrent la possibilité que peut avoir l'ion Zn^{++} de se convertir en un complexe de zincate chargé négativement, rendant le zinc plus insoluble en milieu calcique.

CAMP (1945) admettait la possibilité d'un effet complexant de la matière organique soluble sur le zinc. Cette idée est reprise par MILLER et OHLROGGE (1958), qui montrent que l'aptitude complexante d'extraits organiques de sols vis-à-vis du zinc augmente lorsque le pH de l'extrait s'élève jusqu'aux environs de 7.

Ce rôle de la matière organique sera examiné plus loin.

c) *Influence de quantités importantes de phosphore dans le sol.*

Les déficiences en zinc ont souvent été associées à la présence de phosphates en quantités anormalement élevées dans les sols : MOWRY et CAMP (1934), CHANDLER (1937), WEST (1938), THORNE et WANN (1950), WINTERS et PARKS (1955).

L'application de phosphates sur des sols a permis à de nombreux chercheurs de constater des diminutions dans l'absorption du zinc : REUTHER et CRAWFORD (1946) sur oranger, POWERS et PANG (1947), MILLIKAN (1947) sur lin, ROGERS et WU (1948) sur avoine, LONERAGAN (1951) sur lin, LEGGET (1952) sur haricot et maïs, BINGHAM et MARTIN (1956) sur oranger.

L'action du phosphate monocalcique en sol pauvre en zinc a été observée plus récemment par FORTINI et MORANI (1960) sur tomate et épinard. L'absorption du zinc dans les premiers stades de développement serait nettement diminuée à partir d'un apport de 330 p.p.m. de P_2O_5.

Sur solutions nutritives, CHAPMAN, LIEBIG et VANSELOW (1937) provoquent des symptômes de carences en zinc sur oranger en augmentant les concentrations de phosphates dans les solutions. MORILL (1956) constate, également en milieu contrôlé, que le maïs absorbe moins de zinc en présence de phosphates et à des pH compris entre 6,5 et 8,5.

Certains chercheurs, par contre, ont pu constater que l'application de phosphore n'a pas d'effets sur l'absorption du zinc par les plantes. BOAWN, VIETS et CRAWFORD (1954), étudiant la nutrition en zinc du haricot, montrent qu'une concentration double de phosphore dans les tissus de la plante ne parvient pas à provoquer de symptômes de déficience en zinc ni à réduire la production de matière végétale.

Sur verger de pêchers, manifestant des symptômes légers de carences, ces auteurs n'ont pu réussir à intensifier ces symptômes par des apports de P_2O_5 soluble. Ils remarquent que les quantités de phosphore extractible dans le sol ne sont pas en relation directe avec l'apparition des symptômes de déficience.

SEATZ, STERGES et KRAMER (1959), recherchant les incidences d'apports de chaux et de phosphore sur le rendement de cultures de lin et de sorgho en sol limoneux, constatent que la fumure phosphorique n'a pas d'influence sur l'absorption du zinc.

Si les hypothèses de la formation de phosphates de zinc et d'hydroxydes insolubles, ou l'interférence du calcium des superphosphates, sont souvent avancées, des travaux plus récents font entrevoir le rôle physiologique des racines sur un effet d'antagonisme P — Zn (BURLESON, DACUS et GERARD, 1961). Sur cultures de haricots en serre, l'absorption de zinc est réduite à la suite d'une fumure phosphatée. Inversement, l'absorption du phosphore est réduite après apport de zinc.

Lorsque P et Zn sont apportés simultanément, l'absorption de P et Zn est diminuée. Ainsi, un apport au sol de 400 kg/ha environ de P_2O_5 conduit à une absorption totale de 92,5 mg de P. Un apport simultané de 9 kg/ha de zinc donne une absorption de 57,3 mg de P.

Par contre, si le zinc est apporté seul à la même dose, 740 microgrammes au total de Zn sont absorbés. Associé avec les 400 kg/ha de P_2O_5, l'absorption n'est plus que de 241 microgrammes de zinc.

Ces résultats montrent bien l'interaction P—Zn.

X et le carbonate double? ou l'oublié?

A la suite d'essais de localisation au champ de phosphore sur maïs et sorgho, LANGIN et *coll.* (1962) reprennent aussi l'hypothèse que l'effet dépressif du phosphore sur l'utilisation du zinc relève d'un processus physiologique de la plante. BINGHAM (1963), en milieux liquides, obtient des résultats analogues. Il ne s'agirait pas d'une simple précipitation chimique de phosphate de zinc à l'extérieur des racines, mais d'un phénomène d'absorption au sein des cellules elles-mêmes, des teneurs croissantes de P bloquant l'absorption du zinc et inversement.

En 1953, BIDDULPH constatait une précipitation du zinc dans les vaisseaux conducteurs des plantes poussant sur solutions très riches en phosphates.

La saturation du sol en potassium paraît avoir une nette influence sur les relations P—Zn dans la plante. WARD et *coll.* (1963) font observer en particulier l'augmentation du rapport (concentration en zinc avec traitement phosphore sur concentration en zinc sans traitement phosphore) lorsque le pourcentage de saturation du sol en K augmente.

d) *Rôle de l'azote.*

Une forte fumure azotée, en augmentant le développement des plantes, augmente également les besoins en autres éléments, en zinc notamment, au-delà des quantités rapidement disponibles, ce qui peut expliquer l'apparition de carences : observations de HAAS (1936), CHAPMAN et *coll.* (1937), CAMP (1945), REUTHER et SMITH (1950). OZANNE (1955) remarque aussi que des plants de trèfle poussant sur sol pauvre en zinc mais fortement enrichi en azote présentent une aggravation des symptômes de déficience. Une corrélation positive est établie entre la concentration en zinc des racines et le pourcentage d'azote protéique. L'application d'azote diminue la teneur en zinc des tiges. Cet auteur suggère la possibilité de formation de complexes protéiniques de zinc peu mobiles au niveau des racines. BERGH (1950) avait déjà observé que 77 p. 100 du zinc était retenu dans les racines de pois sous une forme insoluble à l'eau froide, alors que 60 à 85 p. 100 du zinc de la partie aérienne restait soluble.

L'action de l'azote pourrait être aussi reliée aux changements de pH du sol ou aux effets des cations plutôt qu'à l'azote lui-même. D'après VIETS, BOAWN et CRAWFORD (1957), NO_3Na diminue l'utilisation du zinc alors que NO_3NH_4 et $SO_4(NH_4)_2$ l'augmentent.

e) *Zinc et matières organiques.*

Le rôle stimulant de certaines formes de matières organiques sur la croissance des plantes est bien établi. C'est ainsi par exemple que DEKOCK (1954-1955) obtient un meilleur développement de la moutarde en solution nutritive en présence d'extraits de lignite, de tourbe ou d'acides humiques de synthèse. Dans certains cas, des apports de matières organiques au sol (NORTON, 1957), ou la production d'engrais verts ont amélioré des cultures sujettes à la déficience en zinc.

BRIGGS, JENSEN et MCLANE (1916) établirent une corrélation négative entre la teneur en humus du sol et la manifestation du « *motte-leaf* » sur oranger.

SKINNER et DEMAREE (1926), avant que le rôle du zinc ne fut précisé, firent des observations analogues sur des arbres atteints de « Rosette ». Dans des vergers, la luzerne en converture tendrait à réduire ou même à prévenir la déficience en zinc. L'hypothèse d'une remontée du zinc à la surface du sol par la plante, suivie de sa décomposition et de la libération de cet élément, a été faite. MILLIKAN (1953) pense à une solubilisation possible du zinc au niveau des racines au bénéfice d'autres plantes.

A l'appui de ces données, JENSEN et LAMM (1961) établissent un coefficient de corrélation de 0,81 entre la teneur en zinc de différents sols et la distribution de la matière organique. SILLANPÄÄ (1962) confirme ces faits en montrant que, dans les sols étudiés, la teneur en zinc augmente lorsque le taux de matière organique augmente de 5 à 15 p. 100. Au-delà, la teneur en zinc diminue.

Cependant, au sein de cette matière organique, le zinc remplit les fonctions chimiques les plus variées, que les travaux actuels cherchent à préciser. Cela laisse supposer une très grande diversité de situations dans le comportement des sols et dans la disponibilité du zinc.

A l'encontre des observations qui précèdent, le rôle important de la matière organique dans l'apparition des symptômes de déficiences en zinc a été aussi mis en évidence.

CHANDLER (1937) observe des carences fréquentes dans des vergers plantés là où avaient séjourné des enclos à bestiaux ou à volailles.

MILLIKAN (1942) fait la même remarque pour des céréales cultivées sur des sols fraîchement labourés avec leurs chaumes, les mêmes sols laissés en jachère manifestant moins les symptômes.

THORNE et WANN (1950) signalent que des vergers fertilisés depuis de nombreuses années avec de grandes quantités de fumier de ferme sont déficients en zinc.

D'après SHAW et *coll.* (1954) une application de 8 tonnes/hectare de matières organiques sèches réduit dans divers sols l'utilisation du zinc par la plante.

Également, DEREMER (1963) constate une aggravation de la carence en zinc sur haricots de plein champ à la suite d'apports de matières organiques.

DEREMER et SMITH (1964) observent encore l'apparition de déficiences en zinc sur haricots au champ, à la suite de l'enfouissement des collets et des feuilles de betteraves sucrières provenant de précédents culturaux. A l'aide de zinc radioactif, ces auteurs ont démontré que l'absorption du zinc et le développement des plantes sont réduits seulement si ces résidus de culture subissent une fermentation avant le semis ; les quantités de ^{65}Zn associées à la matière organique du sol augmentent en même temps dans les mêmes conditions.

Là où les résidus de culture de betterave étaient enlevés il n'était pas observé de carence en zinc.

Le rôle majeur des matières organiques du sol dans la fixation du zinc a été précisé par HIBBARD (1940). BAUGHMAN (1956) démontre que celles-ci retiennent les métaux divalents par chélation ou par complexation, le zinc chélaté étant la forme extractible par l'acétate de cuivre, le zinc complexé la forme seulement libérale par oxydation de la matière organique.

La destruction de la matière organique de la surface du sol permet, selon cet auteur, de retrouver par extraction à la dithizone la presque totalité du zinc ajouté au sol ; sans destruction de la matière organique, la récupération du zinc ne se fait plus que dans le rapport de 50 à 75 p. 100. Ainsi, le degré de chélation ou de complexation du zinc par la matière organique serait significatif d'une diminution dans la disponibilité en cet élément.

Dans le même ordre d'idées, BECKWITH (1955), HAERTEL et MARTELL (1956), DEMUMBRUM et JACKSON (1956), HIMES et BARBER (1956), BROADBENT et OTT (1957), KHANNA et STEVENSON (1962) démontrent les possibilités de chélation du zinc et des métaux divalents en général par la matière organique, et particulièrement par les composants humiques et fulviques des acides organiques du sol.

Avec des extraits aqueux de fumier de ferme, de luzerne ou de fèces animales, MILLER et OHLROGGE(1958) déplacent le zinc du sol et montrent que ces solutions sont capables de diminuer fortement son absorption par les plantes.

HODGSON et *coll.* (1963) montrent que dans certains cas plus de 99 p. 100 de certains métaux étudiés : Cu, Co, Zn, peuvent se présenter sous une forme complexe dans la solution du sol.

TITLYANOVA et *coll.* (1959) notent une certaine activité de désorption sur les sols des extraits naturels de matière organique. C'est ainsi que Fe, Co et Zn sont déplacés par des extraits aqueux de feuilles, en quantité plus élevée qu'avec l'eau.

L'existence de composés de coordination entre certains micro-éléments du sol et la matière organique a été mise en évidence par de nombreuses recherches : BREMNER et *coll.* (1946-1949), PEACH (1945), HEINTZE (1946-1947), LEES (1950).

Sur des fractions de tourbe saturées en zinc, DEMUMBRUM et JACKSON (1956), utilisant la technique d'absorption dans l'infra-rouge, démontrent la formation de chélates grâce aux groupements C=O, N=O ou des hydroxyles alcooliques de la matière organique. 40 p. 100 du zinc absorbé par cette matière organique le serait selon un processus de chélation ; HIMES et BARBER (1956) estiment que 70 p. 100 de la capacité totale de chélation des sols étudiés est représentée par les fractions humiques et fulviques des acides organiques.

L'importance, en tant que groupements d'échanges, des groupes carboxyliques et phénoliques, ainsi que des H^+ rattachés aux composés hétérocycliques, a été signalée par BROADBENT et BRADFORT (1952) ; ces groupements se rencontrent sur certaines chaînes latérales de lignines, les acides aminés, les tannins et acides nucléiques. D'après HIMES et BARBER (1957), ils interviennent dans la réaction du zinc avec la matière organique.

La stabilité des liaisons du zinc et du cuivre liés à la matière organique du sol a été évaluée par COLEMAN, MCLUNG et MOORE (1956), HIMES et BARBER (1957). Cependant, les positions des liaisons sont trop diverses pour pouvoir être décrites par une seule constante de formation.

Une étude de la formation des complexes métalliques avec la matière organique des sols a été faite récemment par MORTENSEN (1963). Cette formation se ferait par échange ionique, adsorption, chélation, coagulation et réactions de peptisation. La nature des liaisons reste en fait encore peu connue. L'existence de groupements carboxyles, hydroxyles et amidés serait probablement effective. Cet auteur a pu isoler dans les sols de nombreux composés susceptibles de chélater les métaux : acides aminés, acides aliphatiques, phosphates organiques et phénoliques.

L'identification et la caractérisation complète des complexes métalliques de la matière organique pourra permettre dans l'avenir de lever les équivoques qui entourent encore leur formation et leurs effets sur les conditions d'alimentation des plantes notamment.

Déjà, la découverte et l'emploi de chélates métalliques de synthèse en nutrition végétale peuvent faire prévoir une meilleure connaissance de ces phénomènes.

f) *Relations avec les autres cations dans le sol.*

L'action de certains cations sur l'absorption du zinc par les plantes a été mise en évidence. Il a été fait mention du rôle important du *magnésium* et de son mécanisme de fixation avec le zinc sur les particules colloïdales et dans les minéraux carbonatés.

On a pu voir également l'importance que peut prendre la nature des cations, calcium, sodium ou potassium, sur le déplacement du zinc des argiles sous forme de composés plus ou moins solubles.

En ce qui concerne les métaux lourds en général, HEWITT (1953) estime qu'un excès de ces éléments est susceptible de provoquer des déficiences en divers micro-éléments.

LINSAY et WATANABE (1963) notent, sur des essais de culture de maïs en sol calcaire, plusieurs interactions entre éléments nutritifs majeurs et oligo-éléments, notamment l'intensification de déficiences en zinc par addition de fer et inversement ; certaines espèces végétales sont plus sujettes que d'autres à ces déficiences.

Les chloroses ferriques induites par des apports de zinc avaient déjà été observées par MILLIKAN (1947), BROWN et TIFFIN (1962).

Une étude de l'absorption et du transport du fer, du zinc, du cuivre et du manganèse par le coton sous l'action d'agents chélatants de synthèse : sels de sodium de EDTA et HEEDTA a établi, selon GUINN et JOHAM (1962), une diminution de la teneur en zinc, en cuivre et en manganèse dans les feuilles et une augmentation de la teneur en fer. Ces chélates favoriseraient le transport du fer, diminueraient parallèlement l'absorption du cuivre et du zinc et interfèreraient sur le transport du manganèse dans la plante.

De nombreux travaux font encore état de symptômes de déficience et de diminution de l'activité de certains métaux divalents, lorsque le fer est fourni sous une forme chélatée.

C'est ainsi que GUINN et JOHAM (1963) ont montré qu'une certaine quantité de fer peut être déplacée de formes chélatées, comme Fe-EDTA ou Fe-HEEDTA, par le cuivre et le zinc, même si les chélates de fer sont plus stables que les chélates de cuivre et de zinc.

Par exemple, dans une solution contenant du zinc et du Fe-EDTA, 7, 5 p. 100 du zinc est susceptible d'être chélaté à pH 6, 67 p. 100 à pH 6,5 et 98 p. 100 à pH 7,0.

Dans les sols, les phénomènes sont naturellement plus compliqués qui font intervenir toutes les formes des complexes organiques, la capacité d'échange cationique des argiles et des racines et la compétition entre les métaux. On peut néanmoins soupçonner, entre autres hypothèses, un comportement analogue, vis-à-vis de l'utilisation du zinc et du fer par les plantes, des formes chélatées synthétiques et de certaines formes organiques complexes élaborées dans le sol.

g) *Zinc et physique du milieu.*

Certains facteurs physiques sont susceptibles de modifier les disponibilités du zinc dans les sols. On peut citer les travaux récents de WARD et *coll.* (1963). Ils ont établi que l'augmentation de la compacité et du degré d'humidité du sol provoquent un abaissement important de la concentration en zinc dans le maïs. Ils admettent que le risque d'apparition d'une déficience en zinc est probable dans des sols nouvellement cultivés et fortement irrigués, recevant des fumures « *starter* » concentrées en phosphore.

Sur arbres fruitiers, dans des conditions probablement différentes, BRUNO (1953) avait fait remarquer que la richesse en eau du milieu empêche ou retarde l'apparition des symptômes de carence zincique et que le manque d'eau, inversement, peut faire apparaître les signes d'une carence insoupçonnée.

Les effets de la température du sol sur l'absorption du zinc par le maïs ont été étudiés par BAUER et LINDSAY (1963). En sols déficients en zinc, l'augmentation de la température favorise dans le temps l'utilisation du zinc.

D'après OZANNE (1955), une forte intensité lumineuse favoriserait, grâce à une activité photosynthétique élevée, une meilleure utilisation du zinc. Ceci rejoint les observations de HOAGLAND (1944), par lesquelles les symptômes de déficiences seraient plus prononcés sous l'effet d'une forte luminosité, des besoins plus grands entraînant la carence alimentaire.

Un rôle positif de l'augmentation de la température et de la durée d'insolation sur l'utilisation du zinc avait été signalé aussi par FERRES en 1949.

2. *Les facteurs biologiques et les phénomènes d'oxydo-réduction dans le sol*

Certains de leurs aspects ont été abordés mais ils ont été peu approfondis et ils relèvent parfois d'observations contradictoires.

Le rôle du zinc en relation avec la biologie du sol a été étudié par ARK (1936), HOAGLAND et *coll.* (1937). La stérilisation par le formol ou la vapeur d'un sol déficient en zinc avait pour conséquences de favoriser une meilleure croissance végétative que celle constatée sur le même sol ne subissant pas de traitement. La réinoculation du sol avec de la terre non stérilisée faisait réapparaître les symptômes caractéristiques de la déficience.

BAUER et LYNSAY (1963) ont pu établir que la disparition des symptômes de carence en zinc est associée à l'élévation de la température et de l'activité biologique du sol, consécutive à l'avance saisonnière. Ces facteurs contribuent à rendre le zinc mieux utilisable.

En milieu réducteur ou oxydant, le comportement des éléments traces a été examiné par SIEWKEE et BLOOMFIELD (1961-1962).

Des matières végétales fermentées en milieu anaérobie sont capables de dissoudre des oxydes d'éléments-traces qui passent sous la forme de complexes solubles.

Une oxydation précipite ces éléments en présence de Fe^{++} dans l'ordre suivant : Mo—Zn—Cu—Co—Ni.

Les effets de la submersion suivie de l'aération du sol provoquent une augmentation du fer extractible et des éléments-traces. En général, une réoxydation diminue les quantités d'éléments extraits par l'eau ; elle ne modifie pas les quantités extraites par l'acétate.

VI. — LES TESTS DE CARENCE

L'observation des plantes en cours de croissance peut souvent permettre de caractériser avec certitude une déficience en zinc. Cependant, pour de nombreuses cultures, l'analyse chimique constitue aussi un test très précieux.

A. *Analyse des sols*

1) *Zinc total.*

MITCHELL (1956) estime qu'il est souvent possible de prévoir des carences par la connaissance des quantités totales d'oligo-éléments dans le sol. C'est ainsi pour le zinc total des sols acides et pauvres.

Cependant, des teneurs élevées n'excluent pas la possibilité de carences. ALBEN et *coll.* (1936) signalent des taux moyens de 140 kg de zinc par ha (45 p.p.m. environ) au niveau des racines d'arbres fruitiers manifestant des symptômes de déficience (Rosette) en sol acide.

BERGH (1947) constate également des carences à 50 p.p.m.

THORNE et *coll.* (1942) n'ont pas trouvé de différences significatives pour les taux de zinc total entre les sols où les plantes étaient déficientes et d'autres sols où l'on n'observait pas de symptômes de carence.

2) *Zinc extractible par divers réactifs ou « assimilable ».*

Comme pour les éléments majeurs, la recherche des oligo-éléments extractibles vise à apprécier l'état actuel de fertilité du sol. De nombreux réactifs d'extraction du zinc ont été expérimentés depuis HIBBARD (1940) (tabl. 2).

— *Extraits au KCl 0,5 M et acide acétique.* HIBBARD (1940) fait une extraction sur 5 g de sol en présence de 400 cm^3 de solution à pH 3,2. Il trouve sur de nombreux sols des taux variant entre 1 et 5 p.p.m. et il a pu établir une relation entre le zinc extrait et celui utilisé par les plantes.

— *Extraits au SO_4Mg 0,1 N.* (20 à 30 g de sol agités avec 200 à 300 cm^3 de solution.) Avec ce réactif ajusté au pH du sol étudié, BERGH (1947-1948) rencontre des déficiences en zinc sur blé à 3,5 p.p.m. et sur orge à 6,6 p.p.m.

— *Extraits à l'acétate d'ammonium.* LYMAN et DEAN (1942) sur des solutions d'extraction à pH 4,6 situent des carences entre 0,5 et 0,6 p.p.m. Ils n'ont pas observé de symptômes de déficiences entre 1,7 et 3,5 p.p.m. de zinc.

SHAW et DEAN (1952) font des extractions dans un système à deux phases : acétate d'ammonium et tétrachlorure de carbone contenant de la dithizone (2,5 g de sol dans 50 cm^3 de solution). A 1 p.p.m. de zinc extrait, les plantes manifestent des signes de carence. Les auteurs trouvent une bonne relation entre le zinc extrait et les incidences des déficiences en zinc sur le rendement des récoltes.

Avec ce même réactif, MASSEY (1957) montre que l'absorption du zinc par le maïs peut être évaluée en fonction de deux variables : le pH du sol et la quantité de zinc extractible. Il propose pour des sols sablo-limoneux la formule suivante :

$$Y = 99{,}2 - 12{,}2\ x_1 + 10{,}9\ x_2,$$

dans laquelle Y correspond à l'absorption du zinc, x_1 est le pH eau et x_2 le zinc extractible en p.p.m. Les déficiences en zinc ou tout au moins les chances d'une réponse positive à des apports de zinc se situeraient pour $Y < 40$.

— *Extraits à l'EDTA.* VIRO (1955) utilise l'acide éthylène diamine tétraacétique en solution 0,05 M à pH 9,0. Sur sols forestiers, il obtient une bonne corrélation entre les quantités de calcium, cuivre et zinc de l'extrait et l'état de fertilité du sol (limites trouvées pour le zinc : 2,41 et 9,95 p.p.m.).

— *Extraits avec HCl dilué.* WEAR et SOMMER (1947) utilisent cet acide à la concentration de 0,1 N (rapport sol/extractif : 1/10). Ils observent qu'entre 0,5 et 0,9 p.p.m. de zinc extractible, le maïs présente des symptômes de déficience. Entre 1,2 et 4,7 p.p.m., il n'y a pas de carence. Les sols étudiés avaient des pH compris entre 4,7 et 6,2.

TABLEAU 2

Résumant les principales méthodes d'extraction et les résultats analytiques dans les sols
(en mg par kg de sol)

Méthodes	Carence	Développement normal des plantes	Culture
A. *Zinc total*			
ALBEN et *coll.* (1936)	45 (s/sol)		arbres fruitiers
BERGH (1947)	< 50		
B. *Zinc extractible*			
KCl 0,5 M (HIBBARD, 1940) pH = 3,2	← 1	à 5 →	
SO_4Mg 0,1 N (BERGH, 1947-1948)	3,5		blé
—	6,6		orge
Acétate d'ammonium			
LYMAN et DEAN (1942) pH = 4,6	< 0,6	1,7 — 3,5	
SHAW et DEAN (1952 (solution d'acétate d'ammonium, tétrachlorure de carbone et dithizone)	< 1		plantes annuelles sols forestiers
EDTA (VIRO, 1955) Sol 0,05 M à pH 9,0			
HCl dilué			
0,1 N (WEAR et SOMMER, 1947)	0,5 — 0,9	1,2 — 4,7	maïs (sols acides)
0,1 N (VIETS et *coll.*, 1954)	0,8 — 1,3	1,3 — 1,8	maïs
0,1 N (TUCKER et KURTZ, 1955)		2,2 — 3,3	
0,1 N (ANSELME et BOURGEOIS, 1958)	1,3	2,0	lin
0,1 N (GURNES, 1961)	0,7 — 1,3	2,0 — 3,6	
0,2 N (DARTIGUES et *coll.*, 1963) d'après JOHNSON-ULRICH, 1959)	1,2 — 3,1	2,3 — 8,4	maïs
C. *Test biologique*			
BOULD et *coll.* (1953)	< 2	10	pommiers-poiriers
TUCKER et *coll.* (1953)	0,6 — 2,8		

VIETS, BOAWN et CRAWFORD (1954), avec le même réactif, situent les carences sur maïs entre 0,8 et 1,3 p.p.m. Sur les sols contenant entre 1,3 et 1,8 p.p.m., on n'observe pas de carences.

De même, TUCKER et KURTZ (1955), pour des taux variant de 2,2 à 3,3 p.p.m., ne constataient pas une réponse positive des apports de zinc au sol.

ANSELME et BOURGEOIS (1958), sur culture de lin en sol légèrement calcaire, observent des signes de carence à 1,3 p.p.m. de zinc extractible mais pas de carences à 2,0 p.p.m.

DARTIGUES et DELMAS (1963) notent qu'entre 1,2 et 3,1 p.p.m. de zinc le maïs est déficient et qu'entre 2,3 et 8,4 p.p.m. il a un développement normal.

NELSON, BOAWN et VIETS (1959) ont montré que les quantités de zinc que les plantes sont capables d'extraire du sol peuvent être déterminées par l'extraction à l'acide 0,1 N, en tenant compte de l' « alcalinité titrable », définie par la quantité d'acide nécessaire pour amener le sol à pH 5. Les auteurs obtenaient ainsi une nette distinction entre des sols déficients en zinc et des sols non déficients, calcaires ou non calcaires.

3) *Les tests biologiques.*

Ils sont basés sur la sensibilité que possède *Aspergillus niger* vis-à-vis du zinc. Ils permettent de comparer les développements relatifs du champignon sur un milieu de culture sans zinc, auquel on a ajouté des quantités connues de sol à tester, et le même milieu ayant reçu des quantités croissantes de zinc. Le poids de zinc ajouté pour obtenir un développement optimum de l'*Aspergillus niger* correspond à la quantité de zinc qu'il faut théoriquement apporter au sol pour corriger sa carence.

TABLEAU 3

Taux de zinc dans les végétaux

(Dosages sur les feuilles en mg de zinc par kg de matière sèche)

	Niveau d'apparition des symptômes	Taux moyens
A. *Arbres fruitiers*		
Noyer (CHANDLER et *coll.*, 1934) partie supérieure des rameaux	11 — 22	16 — 30
Pommier (BOULD et *coll.*, 1953)	5 — 10	—
(BOULD et *coll.*, 1949)	1,2 — 2,3	9,6 — 10,8
(THOMAS et *coll.*, 1949)	< 14	—
(WOODBRIDGE, 1951)	3 — 22	6 — 40
Pêcher (CHANDLER)		
partie supérieure	6 — 15	6 — 43
partie inférieure (MCLUNG, 1954)	3,5 — 25,4	6 — 140
Abricotier (CHANDLER et *coll.* 1934) partie supérieure	24 — 30	19 — 31
Poirier (BOLLARD, 1953) partie inférieure	9,9	16
B. *Plantes annuelles*		
Avoine (WOOD et SIBLY, 1950) plante entière	20	
Lin (LONERAGAN, 1951)	18	32 — 83
Luzerne (BOAWN et VIETS, 1952)	8	13,8
Maïs (VIETS et *coll.*, 1953) (floraison 6e feuille basale)	14,6 — 15,1	> 15
MASSEY, 1957)	14	17
GURNES et *coll.*, 1961)	11	15
(DARTIGUES et *coll.*, 1963) 4e feuille basale, floraison	11 — 11,9	12,5 — 13,7 (après traitement du sol au sulfate de zinc)
Pomme de terre (KLOSTERMAN et *coll.*, 1956) maturité		30 — 87
Tomate (LINGLE et *coll.*, 1958) mi-saison	6 — 8,7	13
Trèfle (TEAKLE et TURTON, 1943) floraison	15	

BOULD et *coll.* (1953) ont utilisé ce test. Ils trouvent une déficience en zinc sur pommiers et poiriers plantés sur des sols contenant moins de 2 p.p.m. de zinc utilisable par *Aspergillus niger*. Les sols normaux contiennent environ 10 p.p.m.

TUCKER et KURTZ (1953) obtiennent de 0,6 à 2,88 p.p.m. de zinc dans des sols réagissant aux apports de zinc.

4) *Comparaison des différentes méthodes d'extraction.*

Les tests biologiques demandent une mise en œuvre assez laborieuse ; c'est pourquoi la plupart des auteurs préfèrent souvent une extraction chimique de la fraction de zinc du sol directement utilisable par le végétal.

TUCKER et KURTZ (1955) ont comparé différentes formes de zinc utilisables dans le sol : test à l'*Aspergillus niger*, extraction par HCl 0,1 N, acide acétique 2,5 p. 100, EDTA et dithizone, ces

deux réactifs en présence d'acétate NH_4 neutre normal ; la majorité des sols étudiés étaient acides. Les conclusions sont les suivantes : les quantités de zinc extraites avec HCl 0,1 N, acide acétique, EDTA et dithizone sont en corrélation statistiquement significative avec les valeurs des tets biologiques. La dithizone et l'EDTA extraient sensiblement les mêmes quantités de zinc.

En conclusion, les tests biologiques, et particulièrement les méthodes à la dithizone et à HCl 0,1 N, visant à la recherche des formes de zinc directement assimilables par les plantes, sont les plus commodes et les plus rapides. YOSHINORI (1963) estime que ces techniques sont préférables à celles donnant les réserves totales du sol. C'est pourquoi elles paraissent avoir la faveur de nombreux auteurs. BOAWN et *coll.* (1960), à la suite d'expériences de longue durée, soutiennent que l'extraction par HCl 0,1 N mesure effectivement la fraction du zinc du sol utilisable par les plantes.

TABLEAU 4

Sensibilité des plantes à la carence en zinc

Espèces très sensibles	Espèces moyennement sensibles	Espèces peu sensibles
Haricot *Phaseolus vulgaris*	Betterave à sucre *Beta vulgaris*	Asperge *Asparagus officinalis*
Houblon *Humulus lupulus*	Luzerne *Medicago sativa*	Avoine *Avena sativa*
Lin *Linum usitatissimum*	Oignon *Allium cepa*	Blé *Triticum vulgare*
Maïs *Zea mays*	Pomme de terre *Solanum tuberosum*	Carotte *Daucus carota*
Ricin *Ricinus communis*	Sorgho grain *Sorghum vulgare*	Carthame *Carthamus tinctorius*
Soja *Glycine soja*	« Sudan grass » *Sorghum vulgare*	Graminées de prairies
Vigne *Vitis labrusca*	Tomate *Lycopersicum esculentum*	Menthe *Mentha piperita*
(*) Oranger-citronnier *genre Citrus*	Trèfle rouge *Trifolium pratense*	Moutarde *Brassica nigra*
(*) Pêcher *Persica vulgaris*	(*) Cerisier *Cerasus avium*	Orge *Hordeum vulgare*
(*) Troêne *Ligustrum vulgare*	(*) Poirier *Pirus communis*	Pois *Pisum sativum*
	(*) Pommier *Malus communis*	Seigle *Secale cereale*

Malgré l'intérêt certain présenté par ces méthodes, il faut souligner toutefois qu'elles sont généralement inutilisables actuellement en tant que méthodes de routine. L'absence d'études préalables, la méconnaissance des conditions locales, des facteurs physiques et biologiques, du rôle joué par les autres éléments, en particulier le phosphore, rendent sans doute précaires les informations données par les tests du zinc extractible. Elles n'en restent pas moins une valeur agronomique précieuse.

B. *Les tests de carence sur les tissus végétaux*

Comme pour les autres éléments, le diagnostic foliaire est pratiqué pour essayer de caractériser les déficiences en zinc. VIETS et *coll.* (1954) ont étudié l'aptitude de 26 cultures différentes à utiliser le zinc du sol. Un essai de classement de leur sensibilité à la carence en zinc a été réalisé par ces auteurs. Dans le tableau 4, nous avons reproduit cette classification, à laquelle nous avons ajouté quelques autres espèces végétales dont la sensibilité a pu être précisée par ailleurs (*).

D'après les très nombreux autres travaux qui ont été faits, on peut citer le chiffre de 20 p.p.m. de zinc comme valeur moyenne trouvée dans les feuilles de beaucoup d'espèces végétales saines. Le tableau 3, reproduit, d'après une revue de CHAPMAN (1960), quelques taux de zinc dans les feuilles des plantes les plus couramment cultivées dans nos régions.

A l'examen de ce tableau, il paraît évident qu'on ne peut espérer obtenir de conclusions valables dans l'interprétation des résultats des analyses végétales que dans les cas de teneurs basses ou élevées nettement caractérisées, ou dans le cas d'études bien définies et limitées. En l'absence de normes absolues d'interprétation, le doute subsistera dans un grand nombre de cas.

VII. — CONCLUSIONS

Au cours de cette revue générale consacrée aux principaux travaux intéressant les carences en zinc, on s'est attaché à rappeler le rôle essentiel de cet oligo-élément en biologie végétale et à décrire les manifestations de sa déficience dans les plantes.

On a surtout cherché à analyser les principales causes favorables à l'apparition de la carence et plus particulièrement celles susceptibles de modifier dans le sol la disponibilité du zinc pour les plantes.

On a laissé de côté certains aspects techniques et pratiques comme les méthodes analytiques de dosage et les modes de traitement de la carence zincique.

On note que, si certains points ont été éclaircis, beaucoup restent dans le domaine des hypothèses et nombreux sont ceux qui restent à résoudre.

Dans les plantes, on connaît mieux l'importance du zinc dans le cycle des fonctions biologiques essentielles, en particulier en ce qui concerne les systèmes enzymatiques et les substances motrices de croissance (anhydrase carbonique, aldolase, auxines). Leur absence est la cause d'une dégradation des tissus cellulaires et d'une manifestation de symptômes pathologiques, liées au dérèglement des processus métaboliques.

Les causes d'apparition des déficiences mettent en jeu la pauvreté naturelle, l'appauvrissement ou le remaniement des sols, ainsi que l'existence de formes chimiques peu accessibles par les plantes. Ainsi, les argiles du sol fixent très fortement le zinc.

L'élévation du pH du sol est un des facteurs de carence zincique le plus couramment admis ; c'est ainsi que les déficiences peuvent se rencontrer dans les sols à pH > 6 et dans ceux qui sont fortement chaulés, même lorsque les réserves en zinc du sol atteignent un niveau relativement élevé.

L'acide phosphorique en quantités anormalement élevées dans le sol peut provoquer les déficiences par blocage du zinc. Un antagonisme phosphore-zinc au niveau des racines a été constaté.

Le rôle complexant vis-à-vis du zinc de certaines formes d'évolution des matières organiques du sol a été démontré mais les incidences de ces phénomènes sur la nutrition des plantes sont encore mal connues.

L'interaction d'autres cations et particulièrement du fer à l'égard de l'absorption du zinc par les plantes a été entrevue.

Toutes ces recherches n'ont pas résolu les problèmes que pose le cas particulier du zinc vis-à-vis du sol et de la plante.

La physiologie de la carence est loin d'être totalement élucidée.

La mise au point des techniques d'extraction du zinc dans les sols permet d'apprécier dans une certaine mesure la disponibilité du zinc pour les plantes.

Les tests chimiques et biologiques des carences, seulement dans des conditions bien précisées, sont aptes à orienter plus sûrement les diagnostics.

Dans le domaine agronomique une meilleure connaissance de la dynamique du zinc dans les sols est souhaitable ; pour ce faire, préciser la nature et l'énergie des liaisons qui intéressent les minéraux argileux et la formation des complexes organi-

ques de zinc, les circonstances et les modes de formation des complexes solubles en liaison avec les conditions de sol.

Tout en restant dans les voies agronomiques générales, il conviendrait de préciser quelques points ayant trait au rôle des matières organiques d'après leur origine et d'apporter un jugement sur les conséquences possibles de certaines monocultures et techniques culturales dans le comportement normal du zinc dans le sol.

Il se peut en effet que les modifications dans les méthodes de culture soient à l'origine des manifestations de plus en plus fréquentes des maladies de carence et il convient de le vérifier.

Reçu pour publication en octobre 1964.

SUMMARY

ZINC DEFICIENCY AND ITS CAUSES IN PLANTS.
A BIBLIOGRAPHICAL REVIEW

This bibliographical review aims at showing the importance of diseases of zinc deficiency in plants, and discussing researches devoted to the problem of this deficiency.

The vital role of zinc in plant physiology (enzyme systems, formation of growth substances, etc.) is discussed, and visual symptoms of deficiency in different plant species are described.

After stressing the importance of zinc in nature and dealing with its distribution in minerals and soils, the causes of zinc deficiency in plants (soils originally poor in this element, acid soils) are discussed with special reference to the fixation of zinc in difficulty available form. The role is stressed of mineral colloids in the strong fixation of zinc in soil ; increased pH as a result of heavy liming ; high concentration of phosphorus and its interaction with zinc in roots ; interaction or antagonism of zinc with various cations (Mg, Fe) ; chelation of zinc by certain forms of organic matter ; and importance of biological factors and of certain physical conditions in the habitat. The assessment of the degree of deficiency by chemical or biological tests on soils and vegetal tissues was investigated ; these still imperfect techniques do not allow the use of general norms generally applicable to foliar diagnosis, except in certain well-defined cases.

The need is stressed for investigations on the dynamic problem of zinc in soil and plants within the framework of actual agronomical knowledge.

ZUSAMMENFASSUNG

ZINKMANGEL BEI DEN PFLANZEN UND SEINE URSACHEN

Das gegenwärtige bibliographische Studium beabsichtigt eine bessere Kenntnis der Zinkmangelkrankheit der Pflanzen sowie deren heutige Bedeutung und des Wertes der diesem Problem gewidmeten Arbeiten.

Es wird an die wichtige Rolle des Zinks in der Pflanzenphysiologie (Enzymsysteme, Bildung von Wuchsstoffen usw) erinnert ; desgleichen werden für die verschiedenen Pflanzenarten die dem Auge sichtbaren Mangels symptome beschrieben.

Nachdem man die Wichtigkeit des Zinks in der Natur und seine Verteilung in den Mineralien und den Böden aufzeigte, wurden die Ursachen des Zinkmangels in den Pflanzen untersucht (von Natur aus arme, saure oder umgewandelte Böden) und insbesondere diejenigen die von einer Fixierung dieses Elementes in einer schwer verwertbaren Form herrühren. So wurde die Rolle der Bodenkolloiden, die Zink stark fixieren, die Erhöhung des pH durch starke Kalkgaben, die hohen Phosphormengen und der Antagonismus Phosphor-Zink in Wurzelhöhe, die festlegende Rollz des Zinks gegenüber manchen exekutiven Formen der organischen Masse, die Wechselwirkungen und der Antagonismus zwischen Zink und andern Kationen (Mg, Fe), die Bedeutung der biologischen

Faktoren und gewisser physischer Bedingungen des Milieus durchgangen. Die Bewertung der Mangelstufe geschah durch chemische und biologische Tests auf Boden und Pflanzengewebe. Diese noch unvollkommenen Techniken gestatten noch keine Verwendung allgemein gültiger Diagnosennormen, ausser einigen ganz bestimmten Fällen.

Damit die Probleme der Dynamik des Zinks in der Pflanze und im Boden besser verstanden werden, wird die Fortsetzung der Untersuchungen im Rahmen der derzeitigen agronomischen Gegebenheiten erwünscht.

РЕЗЮМЕ

Цинковое голодание растений и его причины. Библиографический обзор.

А. ДАРТИГ — Пон-дэ-ла-Май.

Цель данного библиографического обзора — привлечь внимание на размеры принимаемые болезнями цинкового голода и на интерес который представляют работы посвященные этому вопросу.

Автор напоминает важное место занимаемое цинком в физиологии растений (ензиматические системы, образование веществ стимулирующих рост и. т. д.) и описывает видимые симптомы цинкового голодания наблюдаемые у различных видов растений.

Отметив роль цинка в природе и его распределение в минералах и в почвах, автор разсматривает причины цинкового голода растений (природно-бедные почвы, почвы кислотные или перекопанные), останавливаясь в особенности на случаях почв закрепляющих цинк в трудно усвояемых формах. Он отмечает таким-же образом : роль минеральных коллоидов почв сильно фиксирующих этот элемент, увеличение pH вызванное известкованием, роль крупных количеств фосфора и антагонизма фосфор цинк на уровне корней, тормозящего действие некоторых форм эволюции органического вещества по отношению к цинку, взаимодействия или антагонизма между цинком и различными катионами (магнезий, железо), роль биологических факторов и определенных физических условий среды. При помощи химических и биологических испытаний почв и растительных тканей, производится затем оценка уровней цинкового голода. Эти, недостаточно изученные еще, технические приемы не разрешают задачи выбора норм общеупотребительного диагноза, за исключением совершенно определенных случаев.

Желательно, чтобы исследования продолжались для улучшения понимания вопросов динамики цинка в почвах и в растении, в рамках современных агрономических данных.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ALBEN A. O., COLE J. R., LEWIS R. D., 1932. New developments in treating pecan rosette with chemicals. *Phytopathology*, **22**, 979-981.

ALBEN A. O., BOGGS H. M., 1936. Zinc content of soils in relation to pecan rosette. *Soil Sci.*, **41**, 329-332.

ALEXANDER M., 1962. Introduction to Microbiology. Wiley, New York.

ALLISON R. V., BRYAN O. C., HUNTER J. H., 1927. *Florida Agric. Expt. Sta. Bull.*, **190**.

ALLISON L. E., 1951. *Soil Sci.*, **72**, 341-351.

ANSELME Cl. et BOURGEOIS M., 1958. Carence et maladie cryptogamique sur *Linum usitatissimum*. *C. R. Acad. Agric.*, 19-2-58.

ARK P. A., 1936. Little-leaf or rosette of fruit trees 7. Soil Microflora and little-leaf or rosette disease. *Proc. Amer. Soc. hort. Sci.*, **34**, 216-221.

BAMBERGS K., 1958. *Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis*, pp. 59-64.

BARBIER G., 1948. Guérison au moins partielle d'une maladie des pommiers du Palatinat par application de zinc. *C. R. Acad. Agric.*, 30-6-48.

BARNETTE R. M., WARNER J. D., 1935. A response of chlorotic corn plants to the application of zinc sulfate to the soil. *Soil Sci.*, **39**, 145-156.

BARNETTE R. M., CAMP J. P., WARNER J. D., GALL O. E., 1936. The use of zinc sulfate under corn and other field crops. *Florida Agric. Expt. Stat. Bull.*, **292**, 1-51.

BAUER A., LINDSAY W. L., 1963. Effect of soil temperature and incubation on zinc availability. *Colorado State University.*

BAUGHMAN N. M., 1956. *Dissertation Abstract*, **16**, 839.

BECKWITH R. S., 1955. Metal complexes in soils. *Australian J. Agric. Research*, **6**, 685-698.

BERGH H., 1947. Zinc as a plant nutrient and plant poison. *Nord. Jordbr. Forsk*, 121-130.

BERGH H., 1947. Plant available zinc in soil. A comparison between chemically determined plant available zinc and the amount of zinc found in plant tissues in growth experiments. *Kgl. Norske Videnskab, Selskabs, Forh*, **20**, 41-44.

BERGH H., 1950. Metabolism of zinc with radio-zinc ^{65}. Some investigations with radio-zinc given to *Pisum s. saccharatum. Kgl. Norske Videnskab Selskabs, Forh.*, **23**, 123-126.

BERGH H., 1952. Investigations carried out with radio-zinc added to soil growing *Pisum s.* var.*medullare. Kgl. Norske Videnskab-Selskabs, forh*, **25**, 65-67.

BERHEIM P., QUINTIN M., 1950. Étude de l'équilibre dans les solutions de zincate alcalin. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **230**, 388-390.

BERTRAND D., de WOLF A., 1958. Le zinc oligo-élément dynamique indispensable à la synthèse de la phospho-fructokinase et de la glycéraldéhyde phosphate déhydrogénase de l'*Aspergillus niger. C. R. Acad. Agric.*, 28 avril 1958.

BERTRAND D., de WOLF A., 1961. Sur la nécessité du zinc comme oligo-élément pour la synthèse de quelques amino-acides chez *Aspergillus niger. C. R. Acad. Sci.*, Paris, **253**, 1342-1344.

BIDDULPH O., 1953. *Kansas Agric. Expt. Sta. Rept.*, **4**, 43-58.

BINGHAM F. T., MARTIN J. P., 1956. Effect soil phosphorus on growth and minor élément nutrition of *Citrus. Soil. Sci. Soc., Amer. Proc.* **20**, 382-385.

BINGHAM F. T., 1963. Relation between phosphorus and micronutrients in plants. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **26**, 389.

BAOWN L. C., VIETS F. G. Jr., 1952. Zinc deficiency of alfalfa in Washington. *Agron. J.*, **44**, 276.

BOAWN L. C., VIETS F. G. Jr., CRAWFORD C. L., 1954. Effect of phosphate fertilizers on zinc nutrition of field beans. *Soil Sci.*, **78**, 1-7.

BOAWN L. C., VIETS F. G. Jr., CRAWFORD C. L., NELSON J. L., 1960. Effect of nitrogen carrier, nitrogen rate, zinc rate, and soil pH on zinc uptake by sorghum, potatoes and sugar beets. *Soil Sci.*, **90**, 329-337

BOLLARD E. G., 1953. Zinc deficiency in pears ; *New Zealand J. Sci. Technol. Sec. A.*, **34**, 548-550.

BOULD C., NICHOLAS D. J. D., TOLHURST J. A. H., WALLACE T., POTTER J. M. S., 1949. Zinc deficiency of fruit trees in Britain. *Nature*, **164**, 801-802.

BOULD C., NICHOLAS D. J. D., TOLHURST J. A. H., POTTER J. M. S., 1953. Zinc deficiency of fruit trees in Great Britain . *Jour. hort. Sci.*, **28**, 260-267.

BOULD C., NICHOLAS D. J. D., TOLHURST J. A. H., POTTER J. M. S., 1953. Copper and zinc deficiencies in soil and fruit trees in Britain. *Trans. Intern. Congr. Soil Sci.*, Bristol, **2**, 172-175.

BRADFIELD J. R. G., 1947. *Nature*, **159**, 467-468.

BRAY G. T., 1942. Ionic competition in base exchange reactions. *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 954.

BREMNER J. M., MANN P. J. G., HEINTZE S. G., LEES H., 1946. Metalloorganic complexes in soil. *Nature*, **158**, 790-791.

BRIGGS L. J., JENZEN C. A., MCLANE J. W., 1916. Mottle-leaf of *Citrus* trees in relation to soil conditions. *J. Agr. Research* **6**, 721-740.

BROADBENT F. E., BRADFORT G. R., 1952. *Soil Sci.*, **74**, 447-457.

BROADBENT F. E., OTT J. B., 1957. Soil organic matter-metal complexes. I. Factors affecting retention of various cations. *Soil Sci.*, **83**, 419-427.

BROWN A. L., 1950. Zinc relationships in Aiken clay loam. *Soil Sci.*, **69**, 349-358.

BROWN J. C., TIFFIN L. O., 1962. Zinc deficiency and iron chlorosis dependent on the plant species and nutrient-element balance in tulare clay. *Agric. Journ.*, **54**, 356-358.

BRUNO A., 1953. La richesse en eau du milieu végétal et les signes de carence zincique. *C. R. Acad. Agric.*, 409.

BURLESON C. A., DACUS A. D., GERARD C. J., 1961. The effect of phosphorus fertilization on the zinc nutrition of several irrigated crops. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **25**, 365-368.

BUTLER J. R., 1954. Trace-element distribution in some Lancashire soils. *J. Soil. Sci.*, **5**, 156-166.

CAILLÈRE S., HÉNIN S., ESQUEVIN J., 1958. *Bulletin des argiles*, **3**, 232-237.

CAMP A. F., REUTHER W., 1937. *Florida Agric. Expt. Sta. Ann. Rept.*, 132-135.

CAMP A. F., 1945. Zinc as a nutrient in plant growth. *Soil Sci.*, **60**, 157-164.

CARLTON W. M., 1954. Some effects of zinc deficiency on the anatomy of the tomato.*Botan. Gaz.*, **116**, 52-64

CHABANNES J., TROCME S., BARBIER G., 1949. Observations sur la carence zincique du pommier. *C. Acad. Agric.*, **36**, 624-626 ; *Ann. agron.*, **1**, 362-367, 1950.

CHANDLER W. H., HOAGLAND D. R., HIBBARD P. L. Little-leaf or rosette in fruit trees. *Proc. Ame, Soc. Hort. Sci.*, **28**, 556-560, 1931 ; **29**, 255-263, 1932 ; **30**, 70-86, 1933 ; **31**, 11-19, 1934.

CHANDLER W. H., 1937. Zinc as a nutrient for plants. *Botan. Gaz.*, **98**, 625-646.

CHAPMAN H. D., VANSELOW A. P., LIEBIG G. F. Jr., 1937. The production of *Citrus* mottle-leaf in controlled nutrient cultures. *Journ. Agric. Research*, **55**, 365-379.

CHAPMAN H. D., 1960. The diagnosis and control of zinc deficiency and excess. *Bull. Res. Counc. of Israel*, **8** D, 105-130.

CHILDERS W. F., 1954. (Ed) « *Fruit nutrition* », Horticultural Publications, Rutgers University, New Brunswick, N. J.

CHOU, 1959. The accumulation of some minor élements in corn plants grown at different levels of hydrogen ion concentration. *Diss. Abstr.*, **20**, 440-442.

COLEMAN N. T., MCCLUNG A. C., MOORE D. P., 1956. Formation constants for Cu (II) peat complexes. *Science*, **123**, 330-331.

COMPS, 1945. *Soil Sci.*, **60**, 157.

DARTIGUES A., DELMAS J., LUBET E., ROUTCHENKO W., 1963. Premiers résultats sur l'étude de la carence en zinc dans le Sud-Ouest. *C. R. Acad. Agric.*, France, 266-279.

DAVIDSON O. W., JUDKINS W. P., 1949. Nutrient deficiency symptoms in deciduous fruits. Hunger signs in crops. Amer. Soc. chap. 7, 215-267, *Agron. and National Fert. Assn. Washington D. C.*

DAY R., FRANKLIN J., 1946. *Science*, **104**, 363.

DE KOCK P. C., 1955. Influence of humic acids on plant growth. *Science*, **121**, 473-474.

DELMAS H. G. et BERNHARD R., 1951. La carence en zinc des arbres fruitiers. *B. T. I.*, **60**, juin.

DELMAS H. G., 1953. Sur un cas de dépérissement des pommiers dans la haute vallée du Tech (P. O.). *C. R. Acad. Agric.*, 13-5-53.

DELMAS H. G., 1955. Le dépérissement des cerisiers de la région de Céret. *C. R. Acad. Agric.*, 20-4-55.

DEMAREE J. B., 1933. Progress of Pecan Rosette control. *Ga. Fla. Pecan Growers Assoc. Proc.*, **27**, 38-45.

DEMUMBRUM L. E., JACKSON M. L., 1956. Copper and zinc exchange from dilute neutral solutions by soils colloidal electrolytes. *Soil Sci.*, **81**, 353-357.

DEMUMBRUM L., JACKSON M. L., 1956. Infrared absorption evidence on exchange reaction mechanism of copper and zinc with layer silicate clays and peat. *Soil Sci. Sco. Amer. Proc.*, **20**, 334-337.

DEREMER E. D., 1963. Experiments on the origin and nature of a zinc deficiency of field beans on a port neuf as determined by the application of zinc-65. *Dissert. Abstr. U. S. A.*, **23**, 2649-2650.

DEREMER E. D., SMITH R. L., 1964. A preliminary study of the nature of a zinc deficiency in field beans as determined by radioactive zinc. *Agron. J.*, **56**, 67-70.

DUFRENOY J., REED H. S., 1934. Effets pathologiques de la carence ou de l'excès de certains ions sur les feuilles de *Citrus*. *Ann. agron.*, 637-653.

ELGABALY M. M., JENNY H., 1943. Cation and anion interchange with zinc montmorillonite clays., *J. Phys. Chem.*, **47**, 399-408.

ELGABALY M. M., 1950. Mechanism of zinc fixation by colloidal clays and related minerals. *Soil Sci.* **69**, 167-173.

ELTINGE E. T., REED H. S., 1940. The effect of zinc deficiency upon the root *Lycopersicum esculentum*. *Amer. J. Botany*, **27**, 331-335.

EPSTEIN E., STOUT P. R., 1951. The micro-element cations : iron, manganese, zinc and copper ; their uptake by plants from the absorbed state. *Soil Sci.*, **72**, 47-65.

EVANS R. C., 1948. *Introduction à « crystal chemistry »*. Cambridge Univ. Press, London and New York.

FORTINI, MORANI, 1960. Antagonisme phosphore-zinc à dose excessive de fumure phosphatée et interaction probable du sodium. *Agrochim.*, IV, n° 3.

GOLDSCHMIDT V. M., 1954. « Geochemistry » (A. Muir, Ed.). *Oxford Univ. Press (Clarendon)*. London and New York.

GREENWOOD M., HAYFRON R. J., 1951. Iron and zinc deficiencies in cacao in the gold coast. *Empire J. Exptl. Agria.*, **19**, 73-86.

GRUNES D. L., BOAWN L. C., CARLSON C. W., VIETS F. G. Jr., 1961. Zinc deficiency of corn and potatoes as related to soil and plant analyses. *Agron. J.*, **53** (2), 68-70.

GUINN G., JOHAM H. E., 1962. Effect of two chelating agents on absorption and translocation of Fe, Cu' Mn and Zn by the cotton plant. *Soil Sci.*, **94**, 220-223.

GUINN G., JOHAM H. E., 1963. Displacement of iron from ferric EDTA acid and ferric HEEDTA acid by copper and zinc. *Soil Sci.*, **95**, 101-104.

HAAS A. R. C., 1936. Zinc relation in mottle-leaf of *Citrus*. *Botan. Gaz.*, **98**, 65-86.

HEWITT E. J., 1953. Metal interrelation ships in plants. I. Effects of some metal toxicities on sugar beet, tomato, oat, potato and marrowstem kale grown in sand culture. *J. Expt. Bot.*, **4**, 59-64.

HIBBARD P. L., 1940. Accumulation of zinc on soil under-long persistent végétation. *Soil Sci.*, **50**, 53-55.

HIMES F. L., BARBER S. A., 1957. Chelating ability of soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **21**, 368-373.

HOAGLAND D. R., CHANDLER W. H., HIBBARD P. L., 1936. Little-leaf or rosette of fruit trees. V. Effect of zinc on the growth of plants of various types in controlled soil and water culture experiments. *Proc. Amer. Soc. hort. Sci.*, **33**, 131-141.

HOAGLAND D. R., CHANDLER W. H., STOUT P. R., 1937. Little-leaf or rosette of fruit trees. VI. Further experiments bearing on the cause of the disease. *Proc. Amer. Soc. hort. Sci.*, **34**, 210-212.

HOAGLAND D. R., ARNON D. I., 1938. The water culture method for growing plants without soil. *California Agric. Expt. Sta. Circ.* **347**, 1-39'

HODGSON J. F., 1963. Chemistry of the micronutrients elements in soils. *Adv. Agric.*, **15**, 119-159.

JAVILLIER M., 1908. Le zinc chez les plantes. *Ann. Inst. Pasteur*, **22**, 720-727.

JAVILLIER M., 1912. L'influence du zinc sur l'utilisation par *Aspergillus niger* du sucre, de l'azote et des minéraux. *C. R. Acad. Sci.*, **155**, 190-193.

JAVILLIER M., 1914. Utilité du zinc pour la croissance de l'*Aspergillus niger*. *C. R. Acad. Sci.*, **158**, 1216-1219.

JAVILLIER M., 1948. Déficience en zinc chez les plantes cultivées. *C. R. Acad. Agric.*, **34**, 176-177.

JAVILLIER M., 1952. Les éléments chimiques et le monde vivant. *Flammarion*, 1952.

JENSEN H. L., LAMM C. G., 1961. On the zinc content of Danish soils. *Acta Agric. Scand.*, **11**, 63-81.

JOHNSON C. M., ULRICH A., 1959. *California Agr. Expt. Sta. Bull.* nº 766.

JOHNSTON J. C., 1933. Zinc sulfate promising new treatment for mottle-leaf. *California Citrograph*, **18**, 107-118.

JONES H. W., GALL O. E., BARNETTE R. M., 1936. Reaction of zinc sulfate with the soil. *Fla. agric. Expt. Sta. Bull.*, **298**, 5-43.

JONES H. A., BROWN B. E., HOUGHLAND G. V. C., 1949. Plant nutrient deficiency symptoms in the potato (Chapter IV, 107-134) in : *Hunger signs in crops. Am. Soc. Agron. and Nal Fert. Assn. Washington D.C.*

JURINAK J. J., THORNE D. W., 1955. Zinc solubility inder alkaline conditions in a zinc-bentonite system. *Soil Sci., Amer. Proc.* **19**, 446-448.

JURINAK J. J., BAUER N., 1956. Thermodynamics of zinc adsorption on calcite, dolomite and magnesite type minerals. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **20**, 466-471.

KHANNA S. S., STEVENSON F. J., 1962. Metallo-organic complexes in soil. I. Potentiometric titration of some soil organic matter isolates in the presence of transition metals. *Soil Sci.*, **93**, 298-305.

KLOSTERMAN H. J., CLAGETT C. O., 1956. Zinc content of potato leaves. *North Dakota Agric. Expt. Sta. Bull.*, **19**, 24-27.

KRAUSKOPF K. B., 1956. *Econ. Geo.*, **50**, 411-463.

KUBOTA J., LEMON E. R., ALLAWAY W. H., 1963. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **27**, 679-683.

LANGIN E. J., WARD R. C., OLSON R. A., RHOADES H. F., 1962. Factors responsible for poor response of corn and grain sorghum to phosphorus fertilization. II. Lime and P placement effects on P-Zn relations. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **26**, 574-578.

LEEPER G. W., 1952. *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, **3**, 1-16.

LEGGETT G. E., 1952. *Ms. Thesis, Utah State Agr.ic College, Logan, Utah.*

LINGLE J. C., HOLMBERG D. M., ZOBEL M. P., 1958. The correction of zinc deficiency of tomatoes in California. *Proc. Amer. Soc. hort. Sci.*, **72**, 397-402.

LINGLE J. C., TIFFIN L. O., BROWN J. C., 1963. Iron uptake transport of soybeans as influenced by other cations. *Plant Physiol.*, **38**, 71.

LINSAY W. L., WATANADE F. S., 1963. Nutritional interactions involving zinc, iron and phosphorus. *Colorado State Univ. and U. S. D. A. Agric. Res. Serv.*

LIPMAN C. B., SOMMER A. L., 1928. Zinc and boron for plants. *Science N. Y.*, **67**, 12.

LONERAGAN J. F., 1951. The effect of applied phosphate on the uptake of zinc by flax. *Austral. J. Sci. Series B4*, 108-114.

LOTT W. L., 1938. The relation of hydrogen-ion concentration to the availability of zinc in soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **3**, 115-121.

LYMAN C., DEAN L. A., 1942. Zinc deficiency of pineaples in relation to soil and plant composition. *Soil Sci.*, **54**, 315-324.

MASON B., 1960. *Principles of geochemistry*. 2nd ed. Wiley, N. Y.

MASSEY H. F., 1957. Relation between dithizone extractable zinc in the soil and zinc uptake by corn plants. *Soil Sci.*, **83**, 123-129.

MAZE P., 1914. Influences respectives des éléments de la solution minérale sur le développement du maïs. *Ann. Inst. Pasteur*, **28**, 21-46.

MAZE P., 1915. Détermination des éléments minéraux rares nécessaires au développement du maïs *C. R. Acad. Sci.*, **160**, 211-214.

MAZE P., 1919. *Ann. Inst. Pasteur*, **33**, 139-173.

MCCLUNG A. C.,1954. The occurence and correction of zinc deficiency in North Carolina peach orchards. *Proc. Amer. Soc. hort. Sci.*, **64**, 75-80.

McMurtrey J. E. Jr., 1949. Plant nutrient deficiency in tobacco. Chapter XI, 19-58, in Hunger signs in crops. *Amer. Soc. Agric. and Nal Fert. Assn.*, Washington D. C.

Melsted S. W., Bray R. H., 1947. Base exchange equilibrium in soils and other exchange materials *Soil Sci.*, **63**, 209.

Merill S. Jr., Potter G. F., Brown R. T., 1953. *Proc. Amer. Soc. hort. Sci.*, **62**, 94-102.

Miller M. H., Ohlrogge A. J., 1958. Water soluble chelating agents in organic materials. I. Characterization of chelating agents and their reactions with trace metals in soils. II. Influence of chelate-containing materials on the availability of trace metals to plants. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **22**, 225-231.

Millikan C. R., 1942. Symptoms of zinc deficiency in wheat and flax. *J. Austral. Inst. Agric. Sci.*, **8**, 33-35.

Millikan C. R., 1946. Zinc deficiency in flax. *J. Dept Agric. Victoria*, **44**, 69-73.

Millikan C. R., 1947. Effect of phosphates on the development of zinc deficiency symptoms in flax. *J. Dept. Agric. Victoria*, **45**, 273-278.

Millikan C. R., 1953. Relative effects of zinc and copper deficiencies on lucerne and subterranean clover. *Austral. J. Biol. Sci.*, **6**, 164-177.

Mitchell R. L., 1956. « Analyse des sols et oligo-éléments ». *O. E. C. E.*

Morill L. G., 1956. *M. S. Thesis Utah State Agric. College Logan*, Utah.

Mortensen J. L., 1963. Complexing of metals by soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **27**, 179-186.

Mowry H., Camp A. F., 1934. A preliminary report on zinc sulfate as a corrective for bronzing of tung trees. *Florida Agric. Expt. Sta. Bull.*, **273**, 1-34.

Mulder E. G., 1948. *Plant Soil*, **1**, 179-212.

Mulder E. G., 1948. Carences zinciques chez des arbres fruitiers en Europe. *C. R. Acad. Agric.*, 11-2-48.

Mulder D., 1950. Zinc deficiency of fruit trees in Europe. *Lotsya*, 3, 85-86. *Soils and Fert.* **14**, 415.

Nason A., Kaplan N. O., Colowick S. P., 1950. Changes in enzymatic constitution in zinc-deficient Neurospora. *Amer. J. Botany*, **37**, 669.

Neish A. C., 1939. Studies on chloroplasts. II. Their chemical composition and the distribution of certain metabolites between the chloroplasts and the remainder of the leaf. *Biochem. J.*, **33**, 300-308.

Nelson W. L., Bear F. E., 1949. Plant nutrient deficiency symptoms in legumes. Chapter VIII. 269-305, in Hunger signs in crops. *Amer. Soc. Agron. and Nal Fert. Assn. Washington D. C.*

Nelson J. L., Melsted S. W., 1955. The chemistry of zinc added to soil and clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **19**, 439-443.

Nelson J. L., Boawn L. C., Viets F. G., 1959. A method for assessing zinc status of soils using acid extractable zinc and « titratable alkalinity » values. *Soil Sci.*, **88**, 275-283.

Ozanne P. G., 1955. The effect of nitrogen on zinc deficiency in subterranean clover. *Austral. J. Biol. Sci.*, **8**, 47-55.

Parker E. R., 1934. Experiments on the treatment of mottle-leaf of *Citrus* trees. *Proc. Amer. Soc. hort. Sci.*, **31**, 98-107.

Peach M., 1941. Availability of ions in light sandy soils as affected by soil reaction. *Soil Sci.*, **51**, 473-486.

Peive Y. V., Rin'ke R. S., 1957. The effectiveness of molybdenum, zinc and boron in the composition of frits and industrial by productsx. *Latv. PSR. Zinat. Akad. Vestis* nº 5, 53-62.

Piper C. S., 1940. The symptoms and diagnosis of minor-element deficiencies in agricultural and horticultural crops. Pt. II. Copper, zinc, molybdenum. *Empire Journ. Expt. Agr.ic*, **8**, 199-206.

Powers W. L., Pang T. S., 1947. Status of zinc in relation to Oregon soil fertility. *Soil Sci.*, **64**, 29-36.

Quinlan, Watson T. A. F., 1951. Adolase activity in zinc-deficient plants. *Nature*, **167**, 1033-1044.

Reed H. S., Dufrenoy J., 1942. Pyrocatechol aggregates in vacuoles of cells of zinc-deficient plants. *Amer. J. Botany*, **29**, 544-551.

Reuther W., Crawford C. L., 1946. Effect of certain soil and irrigation treatments on *Citrus* chlorosis in a calcareus soil. I. Plant responses. *Soil Sci.*, **62**, 477-491.

Reuther W., Smith P. F., 1950. A preliminary report on the relation of nitrogen, potassium and magnesium fertilization to yield, leaf composition and the incidence of zinc deficiencz in oranges. *Proc. Amer. Soc. hort. Sci.*, **56**, 27-33.

Riceman D. S., Jones G. B., 1960. Distribution of the recently absorbed zinc in subterranean clover. (*Trifolium substerraueum* L.) determined by adding radioactive zinc to the culture solution. *Austral. J. Agr. Res.*, **11**, 887-893. Univers. Adelaïde.

Rogers L. H., Wu C. H., 1948. Zinc uptake by oats as influenced by application of lime and phosphate. *Journ. Amer. Soc. Agron.*, **40**, 563-566.

Routchenko W., 1961. Détermination d'une carence en zinc sur maïs. *C. R. Acad. Agric. France*, **57**, 739-741.

Rovira A. D., 1962. Plant-root exudates in relation to the rhizosphere microflora. *Soils Fertilizers*, **25**, 167-172.

Scharrer K., Hofner W., 1958. Über die Sorption und Auswaschung des Zinks im Boden. *Z. Pflanzenerähr. Düng. Bodenk.*, **81**, 201-212.

Seatz L. F., Sterges A. J., Kramer J. C., 1959. Crop response to zinc fertilization as influenced by lime and phosphorus application. *Agron. J.*, **51**, 457-459.

SEDLETSKII I. D., IVANOV D., 1941. *C. R. Acad. Sci. U. R. S. S.*, **30**, 51-53.

SHAW E., DEAN L. A., 1952. Use of dithizone as an extractant to estimate the zinc nutrient status of soils. *Soil Sci.*, **73**, 341-347.

SIEWKEE N. G., BLOOMFIELD C., 1961. The solution of some minor element oxides by decomposing plant materials. *Geochem. Cosmoch. Acta*, **24**, 206-225.

SIEWKEE N. G., BLOOMFIELD C., 1962. The effect of flooding and aeration on the mobility of certain trace elements in soils. *Plant and Soil* **16**, 108-135.

SILLANPÄÄ M., 1962. Trace elements in Finnish soils as related to soil texture and organic matter content. *Maataloust. Aikak*, **34**, 34-40 ; *Agric. Res. Ccent. Helsinki.*

SKINNER J. J., DEMAREE J. B., 1926. Relation of soil conditions and orchard management to the rosette of pecan trees. *U. S. Dept. Agric. Bull.*, **1378**, 1-16.

SKOOG F., 1940. Relationships between zinc and auxin in the growth of higher plants. *Amer. J. Botany*, **27**, 939-951.

SOMMER A. L., LIPMAN C. B., 1926. Evidence on the indispensable nature of zinc and boron for higher green plants. *Plant Physiol.*, **1**, 231-249.

SOMMER A. L., 1928. Further evidence of the essential nature of zinc for the growth of higher green plants. *Plant Physiol.*, **3**, 217-221.

STARKEY R. L., HALVORSON H. O., 1927. *Soil Sci.*, **24**, 381-402.

STILES W., 1961. Trace elements in plants. *Cambridge at the Univ. Press.*

SWAINE D. J., 1955. The trace-element content of soils. *Commonwealth Bur. Soil Sci. Techn. Commun.* n° **48**.

SWAINE D. J., MITCHELL R. L., 1960. Trace-element distribution in soil profiles. *J. Soil Sci.*, **11**, 347-368.

TEAKLE L. J. H., TURTON A. G., 1943. The copper, manganese and zinc content of substerranean clover and oats in western Australia. *J. Dept. Agric. W. Australia* **20**, 238-259.

THOMAS W. M., FAGAN F. N., 1954. Foliar diagnosis : The range in the zinc content of young apple trees. *Proc. Amer. Soc. hort. Sci.*, **53**, 6-10.

THOMPSON J. W., 1962. Effects of fertilizers and soil amendments on the mineral constituents of maize. *Soil Sci.*, **94**, 323-330.

THORNE D. W., LAWS W. D., WALLACE A., 1942. Zinc relationships of some Utah soils. *Soil Sci.*, **54**, 463-468.

THORNE D. W., WANN F. B., 1950. Nutrient deficiencies in Utah orchards. *Utah Agric. Expt. Sta. Bull.*, **338**, 1-29.

THORNE W., 1957. Zinc deficiency and its control. *Adavances in Agronomy* **9**, 31-65. Nombreuses références bibliographiques. *Acad. Press. Inc. N. Y.*, 1957.

TILLER K. G., 1958. *J. Soil Sci.*, **9**, 225-241.

TILLER K. G., HODGSON J. F., 1962. Clays Clay minerals. *Proc. 9th Nat. Conf. Clays clay minerals*, 1960, 393-403. *Pergamon Press* ; *N. Y.*

TITLYANOVA A. A., TYURYUKANOV A. N., MAKHORINA G. I., 1959. The desorbing activity of natural extracts. *Dokl. Akad. Nauk.*, **126**, 1346-1349.

TROCME S., 1956. Les oligo-éléments. Carences, excès, diagnostic et traitements de ces maladies. Emploi des oligo-éléments dans la fertilisation. *C. I. E. C.* 5e *Ass. Gen. Béograd.*

TSUI C., 1948. *Amer. J. Botany*, **35**, 172-179.

TUCKER T. C., KURTZ L. T., 1955. A comparison of several chemical methods with the bio-assay procedure for extracting zinc from soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, **19**, 477-481.

TUCKER T. C., KURTZ L. T., LYNCH D. L., 1953. Zinc status of some Illinois soils as estimated by an *Aspergillus niger* method. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **17**, 111-114.

UMBREIT W. W., WOOD W. A., GUNSALUS I. C., 1946. *J. Biol. Chem.*, **165**, 731-2.

VALLÉE B. L., HOCH F. L., ADELSTEIN S. J., WACKER W. E. L., 1956. Pyridinenucleotide-dependent metallo-dehydrogenases. *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5879-83.

VANSCHREVEN D. A., 1937. Zinc as an essential element for sugar beet and potatoes. *Meded. Inst. Suikerbiet*, **7**, 1-26.

VIETS F. G. Jr., BOAWN L. C., CRAWFORD C. L., NELSON C. E., 1953. Zinc deficiency in corn in Central Washington. *Agron. J.*, **45**, 559-565.

VIETS F. G. Jr., BOAWN L. C., CRAWFORD C. L., 1954. Zinc contents and deficiency symptoms of 26 crop grown on a zinc deficient soil. *Soil Sci.*, **78**, 305-316.

VIETS F. G. Jr., BOAWN L. C., CRAWFORD C. L., 1957. The effect of nitrogen and types of nitrogen carrier on plant uptake on indigenous and applied zinc. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **21**, 197-201.

VINOGRADOV A. P., 1959. The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils. (Traduit du russe.) *Akad. Nauk. S. S. S. R.*

VIRO P. J., 1955. Use of ethylendiamine tetraecetic acid in soil analysis. I. Experimental. (*Soil Sci.*, **79** 459-465 ; II. Determination of soil fertility. *Soil Sci.*, **80**, 69-74.

VLASYUK P. A., BUTKEVITCH K. P., 1957. *Dokl. Vses Sel'skokhoz. Nauk*, **22**, (5) 3-9.

WARD R. C., LANGIN E. J., ALSON R. A., STUKENHOLTZ D. D., 1963. Factors responsible for poor response of corn and grain sorghum to phosphorus fertilisation. III. Effects of soil compaction, moisture level and other properties on P-Zn relations. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **27**, 326-329.

WEAR J. I., SOMMER A. L., 1947. Acid-extractible zinc of soils in relation to the occurence of zinc-deficiency symptoms of corn. A method analyses. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **12**, 143-144.

WEAR J. I., 1956. Effect of soil pH and calcium on uptake of zinc by plants. *Soil Sci.*, **81**, 311-315.

WEST E. S., 1938. Zinc-cured mottle-leaf in *citrus* induced by excess phosphate. *Australia Council Sci. and Ind. Res. Jour.*, **11**, 182-184.

WHITEHEAD D. C., 1963. Some aspects of the influence of organic matter on soil fertility. *Soils and Fert.*, **26**, 217-223.

WIKLANDER L., 1958. The soil (in Handbuch der Pflanzen physiologie, *Springer Verlag. Berlin*).

WINTERS E., PARKS W. L., 1955. Zinc deficiency of corn. *Tennessee Farm and Home Sci. Progr. Rept.*, (**1**. (*i.e.*14), 6, 8 Apr/Jun.e

WOLTZ S., TOTH S. J., BEAR F. E., 1953. Zinc status of New Jersey soils. *Soil Sci.*, **76**, 115-122.

WOODBRIDGE C. G., 1951. A note on the incidence of zinc deficiency in the Okanagan Valley of British Columbia. *Sci. Agric.*, **31**, 40-41.

WOOD J. G., SIBLY P. M., 1950. The distribution of zinc in oat plants. *Austral. J. Sci. Research Ser*, **B 3**, 14-27.

WOOD J. G., SIBLY P. M., 1952. Carbonic anhydrase activity in plants in relation to zinc content. *Austral. J. Sci. Res.*, **B 5**, 244-255.

WOOD J. G., 1953. Nitrogen metabolism of higher plants. *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **4**, 1-22.

WU C. M., TSUI C., 1959. Effect of zinc on catalase, peroxydase and polyphenoloxidase activities in the tomato plant. *Acta Bot. Sin.*, **8**, 243-246.

YOSHINORI K., 1963. Distribution of total and 0,1 HCL extractable zinc in H awaiian latosolic profiles. University Hawaï.

Ann. agron., 1964, **15** (6), 693-696.

INFORMATION

MICROMORPHOLOGIE DU SOL

Colette JEANSON
attachée au Centre national de la Recherche scientifique

Laboratoire des Sols,
Centre national de Recherches agronomiques, Versailles (Seine-et-Oise)

Les comptes rendus du *Second international working meeting on soil micromorphology* qui a eu lieu à Arnhem (Pays-Bas) du 22 au 25 septembre 1964 sont publiés en un volume intitulé : « *Soil Micromorphology* ». Il est édité par A. JONGERIUS chez *Elsevier Publishing Company*, Amsterdam (540 pages, 217 figures, 35 tableaux, 8 planches en couleur, index par matière et index géographique, index par auteur).

GÉNÉRALITÉS

Cette manifestation a réuni quatre-vingt participants environ : 27 Néerlandais, 24 Allemands, 4 Espagnols, 4 Anglais, 3 Polonais, 3 Belges, 2 Français (G. BACHELIER, O.R.S.T.O.M. et C. JEANSON, C.N.R.S.), 2 Australiens, 2 Américains. (les 6 Soviétiques prévus au programme n'ont pas participé aux réunions de travail). Cette énumération donne une idée de l'intérêt que certains pays portent à la micromorphologie du sol.

Quarante-six communications furent présentées et discutées au cours des quatre journées de travail : dix-huit communications allemandes, huit néerlandaises, six soviétiques, trois espagnoles, deux australiennes, deux suisses, une française (C. JEANSON : *Premiers travaux français*), une canadienne, une belge, hongroise, polonaise, yougoslave... Ceci représente environ le double des communications de la première réunion internationale de 1961 [1] et met en évidence l'importance du développement pris par la micromorphologie du sol en trois ans.

MICROMORPHOLOGIE ET SCIENCES DU SOL

La réunion fut présidée par W. L. KUBIENA [2], micromorphologiste depuis trente-cinq ans. Dans son introduction générale sur le « rôle et la mission de la micromorphologie et de la biologie microscopique dans une science du sol moderne », il définit :

1° la nature des recherches micromorphologiques,
2° le principe micromorphologique,
et montre ce que le nouveau mode d'investigation apporte à la science du sol en particulier sur :

(1) *Zeitschrift für Pflanzenernährung Düngung*, 1962 (142), n° 97-98-99.
(2) KUBIENA W. L., 1930. Études micropédologiques. *Pflanzenbauts* p. 613-648. 1938, *Micropedology* Collegio-te press, inc. Ames., Iowa, U. S. A. 1953. *The soils of Europe*. Thomas Murby ed. London.

3° la vie du sol et l'humus,
4° la biologie des types de sols,
5° la systématique des sols,
6° la formation des « fabriques » (microstructures) et les conditions climatiques environnantes de l'habitat,
7° la structure,
8° la fertilité du sol,
9° la paléopédologie.

THÈMES PRINCIPAUX

Les sujets traités se rattachent à :

1° La micromorphologie en biologie du sol : 8 communications.
2° La formation du sol : 17 communications.
3° La micromorphologie en paléopédologie et en paléogéographie : 5 communications.
4° Les méthodes micromorphologiques et micromorphométriques : 10 communications.
5° Applications : 4 communications.

Ceci met en évidence par rapport aux notes présentées lors de la première réunion internationale en 1961 : 1° le perfectionnement des techniques. 2° Le développement de la direction initiale : la micromorphologie utilisée pour l'étude de la genèse et de l'évolution des sols. 3° une orientation dans trois nouvelles voies : l'étude des phénomènes biologiques, paléopédologiques et paléogéographiques.

COMMUNICATIONS [1]

1. *Micromorphologie et biologie du sol*

a) *Biologie microscopique.*

1 — Micromorphologie et pédozoologie expérimentale : contribution à l'étude sur plaques minces de grandes dimensions d'un sol artificiel structuré par les Lombricides, C. JEANSON (France) *plaques de 15 cm × 8 cm × 10 μ.*
2 — Études de micro-milieu dans l'horizon A d'un *mull like rendsina*, I. SZABO et *al.* (Hongrie).

b) *Décomposition de la matière organique et formation de l'humus.*

3 — Recherche sur les moyens de mesurer la destruction des tissus lignifiés dans le sol, U. BABEL (Allemagne).
4 — Rôle du champignon *Coenococcum graniforme* (SOW.) FERD. et WINGE dans la formation du mor, F. MEYER (Allemagne).
5 — Signification des Enchytraeides dans les sols forestiers, G. ZACCARIÆ (Allemagne).
6 — Faune du sol et profil de quelques biotopes de dunes, J. VAN DER DRIFT (Pays-B-as).
7 — Recherches sur des lames minces de tourbes issus d'un profil près de Brême, G. GROSSE-BRAUCKMANN et D. PUFFE (Allemagne).
8 — La fumure organique : signification micromorphologique, H. J. ALTEMULLER et H. J. BANSE (Allemagne).

2. *Formation du sol*

a) *Micromorphologie et classification.*

9 — Les rankers climaxiques espagnols, leur micromorphologie et leur genèse, J. M. ALBAREDA HERREDA (Espagne).
10 — Les sols gris forestiers soviétiques : le chimisme des nouvelles formations argilo-humiques, E. I. PARFENOVA et *al.* (U.R.S.S.).

[1] Pour orienter le lecteur nous proposons ici une subdivision de la classification des communications basée sur leur orientation essentielle, mais certains travaux pourraient figurer à la fois dans plusieurs catégories.

11 — Les sols bruns forestiers méditerranéens de la Sierra Morena : étude micromorphologique et pétrographique, G. PANEQUE et N. BELLINFANTE (Espagne).
12 — Les pseudogleys du nord-ouest de la Yougoslavie, Z. RACZ (Yougoslavie).
13 — Les sols lessivés et les pseudogleys sur lœss en Nouvelle-Zélande : micromorphologie et micromorphogenèse, W. L. KUBIENA, (Allemagne).
14 — Les soles lessivés dans diverses zones climatiques du nord de l'Allemagne, G. REUTER (Allemagne).
15 — Podzols secondaires : leur développement dans des matériaux sableux de la campine belge, F. de CONNINCK et J. LARUELLE (Belgique).
16 — Les podzols tropicaux du bassin de l'Amazone : Recherche sur leur développement, H. J. ALTEMULLER et H. KLINGE (Allemagne).

b) *Divers types de sols.*

Latérites, sols latéritiques.

19 — Formation des latérites africaines (Côte-d'Ivoire, Togo, Haute-Volta) : étude micros•copique. R. HAMILTON (Pays-Bas),
18 — Formation des concrétions ferrugineuses, R. HAMILTON (Pays-Bas).
19 — La micromorphologie de l'enrichissement en oxydes de fer et d'aluminium par attaque des minéraux argileux dans les latérites de Ceylan. R. SCHMIDT-LORENZ (Allemagne).
20 — Formation des concrétions de fer dans quelques sols tropicaux d'Équateur, E. FREI (Allemagne).
21 — Formation des terres rouges et altérations climatique dans le Transcaucase, A. J. ROMASKEVICH. (U. R. S. S.).
22 — Évolution de limons rouges grecs après érosion, Z. GRACANIN (Allemagne).

Sols noirs des Andes.

23 — Micromorphologie de quelques sols tropicaux de montagnes, E. FREI (Allemagne).

Sols salins.

24 — Comparaison des caractéristiques micromorphologiques de quelques solonetz de steppes et de semi-déserts, E. A. YARILOVA (U. R. S. .S).

Sols sur dèpôts volcaniques.

25 — Recherches sur la texture et la structure de dépôts volcaniques (îles Canaries), M. KRESS VOLTZ (Espagne).

3. *Paléopédologie et paléogéographie*

26 — Méthode micromorphologique en paléopédologie et en paléogéographie, T. D. MOROZOVA (U. R. S. S.).
27 — Micromorphologie des altérations climatiques des espèces minérales des sols holocènes d'Europe Centrale développés sur des sèdiments holocènes et pléistocènes, B. MEYER et E. KALK (Allemagne).
28 — « Microfabriques » des moraines anciennes et récentes, N. A. KORINA et M. A. FAUSTOVA (U. R. S.S.).
29 — Reconnaissance et interprétation de sols possibles dans des dépôts de cendres volcaniques en Nouvelle-Zélande, J. B. DALRYMPLE (Nouvelle-Zélande).
30 — Effets micromorphologiques du phénomène colloïdal et métasomatique pendant l'hypergenèse, V. V. DOBROVOLSKY (U. R. S. S.).

4. *Méthodologie*

a) *Méthodes.*

Technique de préparation.

31 — Sur la recherche d'une technique micromorphologique pour les sols aquatiques non séchés, N. KRAUSE (Allemagne).

Microscopie en contraste de phase.

32 — Utilisation d'une méthode de contraste de phase pour l'étude de lames minces de sol, H. J. ALTEMULLER (Allemagne).

Distribution des biopores.

33 — Une méthode d'étude de la distribution des biopores dans le sol, L. VAN DER PLAS et S. SLAGER. (P.-B.).

Photographie en couleur.

34 — Reproduction de photos en couleur pour des études micromorphologiques, N. C. NATER (Pays-Bas).

Détermination de la pyrite.

35 — Une méthode microscopique et quantitative de détermination de la pyrite dans les sols, L. J. PONS (Pays-Bas).

b) *Micromorphométrie.*

36 — Une étude de distribution des biopores dans quelques sols sableux néerlandais, S. SLAGER (Pays-Bas).
37 — Sur la constitution tridimensionnelle de la structure du sol par la méthode micromorphologique. W. BECKMANN (Allemagne).
38 — Recherche micromorphométrique sur l'influence de certaines associations végétales sur la structure des sols, E. GEYGER (Allemagne).

c) *Propriétés optiques.*

39 — Classification des « fabriques » (microstructures) dans les matériaux du sol, R. BREWER (Allemagne).
40 — Observations sur l'origine du « cutan » (cuticule de matière argileuse entourant les agrégats terreux) dans les sols bruns de Nouvelle-Guinée. F. K. RUTHERFORD (Canada).

5. *Applications*

e) *Pratique agricole.*

41 — Observations micromorphologiques sur des sols améliorés, H. BORCHERT (Allemagne).
42 — Influence de diverses rotations sur la microstructure et sur quelques paramètres. B. SWIETOCHOWSKI et B. JABLONSKI (Pologne).
43 — La morphologie des sols humiques à gley (*orthic haphaquolls*) sous différentes pratiques culturales, A. JONGERIUS et A. JAGER. (Pays-Bas).

b) *Résistance du sol.*

44 — Structure du sol et mécanique du sol, D. LAFEBER (Australie).

6. *Conclusion*

45 — Place de la micromorphologie dans la science du sol, K. ZIMMERNANN (Allemagne).

CONCLUSION

Les communications présentées au cours de cette seconde réunion internationale sont classées dans le présent compte rendu selon des critères essentiellement micromorphologiques dans l'optique de la pédologie et de l'agronomie. Toutefois, certaines notes contiennent de nouvelles données qui concernent également les disciplines suivantes : zoologie, écologie, microbiologie, phytosociologie, minéralogie, pétrographie, sédimentologie, géochimie et métallogénie.

De nombreux spécialistes pourront consulter cet ouvrage et se rendre compte que la micromorphologie est une *nouvelle méthode* qui peut approfondir les domaines d'investigation de nombreuses disciplines. Il est souhaitable, sinon *urgent*, qu'elle prenne, en France, un rapide développement faisant suite aux quelques initiatives isolées de ces dernières années (C.N.R.S.)

La troisième réunion internationale de Micromorphologie est prévue à Madrid en 1967.

Ann. agron., 1964, **15** (6), 697-699.

CHRONIQUE DES LIVRES

BEAR (F. E.). 4, édit. — CHEMISTRY OF THE SOIL. (2e ed.). American Chemical Society : Monograph series — Reinhold Publishing corporation, New York, 1964, 515 p.

Complètement révisé et mis à jour, ce livre réunit les plus importantes connaissances actuelles en matière de chimie du sol appliquée à l'agronomie. Il est divisé en douze chapitres dont les auteurs sont des spécialistes de différents pays. Les sujets traités sont les suivants : formation des sols, composition chimique, physico-chimie, échanges cationiques et anioniques, matière organique, biochimie, sols acides, alcalins et salins, teneur en oligo-éléments, capacité de fixation des éléments solubles, nutrition des plantes, sols et radio-isotopes, méthodes d'analyse chimique des sols.

J. L.

PREMIER COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LES PLASTIQUES EN AGRICULTURE, Avignon, 11-15 mai 1964.

Paris, Pépiniéristes, Horticulteurs, Maraîchers, nº 47, 160 p., 1964.

Ce numéro spécial groupe les communications qui ont été présentées aux différentes journées de ce Colloque, sur les thèmes suivants : Paillage et semi-forçage —Serres et abris — Hydraulique agricole, poteries horticoles, applications diverses — L'emballage plastique dans l'agriculture.

CAILLÈRE (S.) et HÉNIN (S.). — MINÉRALOGIE DES ARGILES. — Paris, Masson, 1963, 356 p.

Les minéraux argileux étant, de toute évidence, les constituants les plus importants du sol, cet ouvrage vient à point pour combler le grand vide qui existait depuis toujours dans ce domaine.

Il comprend 13 chapitres qu'on peut regrouper sous les trois rubriques suivantes :

— La 1re, constituée par les chapitres I et II (p. 11-83) traite de la *Structure générale et des Caractères spécifiques des Minéraux argileux*. Après avoir précisé le concept d'argile et examiné son évolution dans le temps, les auteurs se sont attachés à établir tout d'abord la structure spatiale de phyllosilicates et à définir leur constitution cristallochimique. Mais ils ont abordé aussi l'étude des propriétés « à la limite du cristal », si caractéristiques de ce groupe minéralogique (adsorption, fixation des liquides et des micelles, mesure et propriétés de surface). Enfin, un chapitre entier est consacré aux méthodes d'extraction de la fraction argileuse avec toute une série de données importantes sur la stabilité des suspensions, sur les phénomènes de floculation et sur les principes de la sédimentation.

— La 2e partie, qui recouvre les chapitres III, IV et V (p. 84-160) est consacrée à l'examen des différentes *Méthodes d'Études et de Détermination des Minéraux argileux :* diffraction des rayons X et des électrons — spectre infrarouge — analyse thermique différentielle — thermogravimétrie — analyse chimique et mesure de la capacité d'échange. Elle aboutit à une critique des données chimiques permettant l'établissement de la formule structurale des minéraux phylliteux.

— Enfin, la 3e partie, qui s'étend du chapitre IV au chapitre XIII (p. 160-343), traite de la *Classification, de la Nomenclature et de la Systématique des Argiles minéralogiques*. Les diverses espèces argileuses, simples ou interstratifiées, sont ainsi examinées en détail avec, pour chacune d'elles, l'examen des données ci-après : propriétés cristallographiques, propriétés thermiques — composition chimique et conditions de gisement. En même temps, des renseignements analogues ont été rassemblé sur les différents minéraux associés : gels amorphes — oxydes et hydroxydes. L'ouvrage se termine alors par un important Glossaire de 400 termes, où la plupart des noms d'espèces argileuses ou de variétés, utilisés jusqu'à ce jour, sont définis ou redéfinis (termes valables — espèces discréditées — synonymes). Ce Glossaire représente donc un outil des plus précieux pour pouvoir se repérer rapidement dans le domaine assez touffu de la nomenclature des phyllites argileuses.

En définitive, le manuel de S. CAILLÈRE et de S. HÉNIN, constitue un ouvrage de premier plan, que les pédologues et agronomes consulteront toujours avec le plus grand profit.

G. P.

MILLOT (G.). — GÉOLOGIE DES ARGILES. — Paris, Masson, 1964.

Le but de ce livre est de présenter le bilan des connaissances modernes sur l'origine et la genèse des argiles à la surface du Globe, depuis leur apparition lors de l'altération atmosphérique et la pédogenèse jusqu'à leur disparition au cours du métamorphisme.

Il peut se diviser en trois parties :

— La 1re partie, qui s'étend du chapitre I au chapitre IV (p. 13-104), est consacrée à la *Définition des formations argileuses et à l'examen détaillé de leur place dans le cycle géochimique.* Après avoir fait un historique des travaux sur la Géologie causale des argiles et donné un rapide aperçu sur les roches argileuses d'origine hydrothermale et volcanique, le Pr G. MILLOT aborde le problème sous l'angle géochimique et présente un tableau des 2 grandes séquences sédimentaires : la série virtuelle générale de GOLDSMIDT-LOMBARD (séquence positive) et la série évolutive pédologique d'ERHRART (séquence négative).

— La 2e partie, constituée par les chapitres V, VI, VII et VIII (p. 105-322), dresse un *Inventaire complet des minéraux argileux dans les différentes formations superficielles* (éluviales et sédimentaires) :

— Sols et écorces d'altération, avec un examen des mécanismes de la décomposition et l'étude du problème des Latérites et Bauxites.

— Sédiments continentaux, soit actuels : formations glaciaires (moraines) — dépôts éoliens (lœss) —alluvions fluviatiles et dépôts d'estuaires, complexes de piedmont et sédiments lacustres ; soit anciens : séries détritiques rouges — séries houllières et tousteins.

— Sédiments marins avec l'étude des argiles dans les séries détritiques et chimiques, dans les formations glauconieuses et ferrophylliteuses et dans les faciès salins.

Enfin, au cours de la 3e partie, qui comprend les chapitres IX, X, XI et XII (p. 323-450), est abordé le problème de la *Genèse et de l'origine des argiles.* Après avoir envisagé les interactions des formations argileuses avec la silicification, l'auteur étudie en détail les 3 grands processus génétiques :

1° la « néoformation », ou cristallisation des minéraux argileux à partir des produits de l'hydrolyse des silicates, caractérise les formations pédogénétiques ou diagénétiques. Les conditions de la genèse sont étudiées en fonction des données naturelles et des résultats expérimentaux (synthèse) ;

2° l'« héritage mécanique ou détritique », c'est-à-dire l'accumulation de minéraux argileux préexistants, lorsqu'ils sont conservées intacts en raison de leur stabilité. Ce processus est considéré comme majeur au sein de l'hydrosphère ;

3° la « transformation », qui traite de la modification des minéraux argileux sous l'action du milieu, soit dans un sens négatif (dégradation), soit dans un sens positif (agradation) ; un grand nombre de faits sont rassemblés à ce sujet.

L'ouvrage se termine alors par une brillante synthèse géochimique qui se referme d'ailleurs sur la disparition progressive des argiles minéralogiques au cours des phénomènes du Métamorphisme.

Par son inventaire encyclopédique sur les argiles des formations exogènes et, en même temps, par sa mise au point détaillée sur les différent problèmes relatifs à la genèse et à l'évolution des minéraux argileux à la surface du Globe, la « GÉOLOGIE DES ARGILES » du Pr. G. MILLOT constitue finalement un livre du plus haut intérêt pour l'ensemble des pédologues.

G. P.

SHREVE (F.) and WIGGINS (I. L.). — VEGETATION AND FLORA OF THE SONORAN DESERT. — Vol. I et II.

Stanford (Calif.), Stanford University Press, 1740 o., 1964.

Cet ouvrage étudie la flore et l'écologie du désert de Sonora situé au sud de la Californie et s'étendant sur une partie de la Californie, de l'Arizona et de l'Etat mexicain de Sonora.

Le tome I étudie les principales communautés végétales et leur distribution, les exigences écologiques des plantes caractéristiques, et les facteurs importants de milieu.

Le tome II est constitué par la flore des plantes ligneuses et herbacées. Pour la première fois, les plantes de cette région désertique sont décrites en détail, avec indication des nouvelles espèces et variétés, des dates de floraison, et des synonymies.

Les illustrations comportent 27 cartes et 37 planches. Une bibliographie de 27 références et deux index-matières complètent cet ouvrage qui est l'aboutissement de plus de 30 années de recherches et d'études.

R. B.

JAPANESE POTASSIUM SYMPOSIUM. SIX PAPERS READ AT THE FOURTH JAPANESE SYMPOSIUM CONGRESS, SENDAI, 1961. — Kali Kenkyu Kai, Tokyo, 148 p., (s. d.).

Cette brochure groupe six exposés faits au 4e Symposium Japonais du Potassium tenu sous les auspices de la « Society ot the Science of Soil and Manure, Japan », à Sendai, en 1961.

— T. HARADA : Comportement de NH_4 et K dans le sol.

— S. MITSUI et H. HIRATA : Mécanisme de l'absorption du potassium par les plantes supérieures.

— K. NOMOTO : Modifications des doses standard scientifiques d'application d'engrais du riz au Japon.

— J. TAKAHASHI : La culture et la fertilisation du riz au Japon et en d'autres régions du sud-est asiatique.

— M. YOSHIDA : L'importance de la potasse comme engrais pour une culture mixte graminées-légumineuses.

— H. OHARA et N. YOSHIDA : Problèmes de fertilisation dans l'établissement et l'entretien de prairies de haute productivité en Hokkaido.

Ann. agron., 1964, **15** (6), 701.

TABLE DES MATIÈRES DE L'ANNÉE 1964

J. C. Arvieu, J. Chaussidon. — Étude de la solubilisation acide d'une illite : Extraction du potassium et évolution du résidu 207

E. M. Bastisse. — Rôle vecteur de divers anions minéraux ou organiques dans les phénomènes géochimiques et physiologiques 231

R. Blanchet, C. Chaumont. — Quelques aspects de la désorption et des mouvements d'ions phosphoriques dans le sol, et de leur participation à l'alimentation des plantes 519

A. Dartigues. — Les déficiences en zinc chez les végétaux et leurs causes... 667

J. Dejou. — Étude des sols hydromorphes et des tourbes du Marais-d'Aranc (Ain) 23

J. Delas. — Spectrophotométrie de flamme en milieu oxine. Application aux dosages du calcium et du magnésium dans les sols et les végétaux.... 633

L. Duval. — Les sols de Kerfeunten-Quimper 555

L. Gachon. — Contribution à l'étude du quaternaire récent de la Grande Limagne marnocalcaire ; morphogenèse et pédogenèse..... 59

P. Gouny. — Problèmes agronomiques en Camargue 193

R. Guennelon. — Étude des sols du périmètre Ancône-Montélimar-Châteauneuf-du-Rhône 457

R. Guennelon. — Dosages d'oligoéléments dans les végétaux par fluorescence X. (1). Conditions théoriques de dosage..... 651

C. Juste. — Influence du chaulage sur la phytotoxicité de l'aluminium mobile d'un sol de défriche riche en colloïdes minéraux..... 5

C. Maertens. — La résistance mécanique des sols à la pénétration : ses facteurs et son influence sur l'enracinement..... 539

G. Pedro. — Contribution à l'étude expérimentale de l'altération géochimique des roches cristallines. Première partie..... 85

G. Pedro — Contribution à l'étude expérimentale de l'altération géochimique des roches cristallines. Deuxième partie..... 243

G. Pedro. — Contribution à l'étude expérimentale des roches cristallines. Troisième partie..... 339

A. Richer et P. Masson. — Application de la thermogravimétrie à la détermination de la matière organique des sols..... 619

Th. Rouquerol. — Sur l'activité des fixateurs d'azote dans les sols du delta de Camargue 599

Notes analytiques.

E. Jouis, M. T. Lecacheux. — Une méthode de routine pour le dosage du zinc dans les sols. Application aux sols de Haute-Normandie..... 499

E. LEFEBVRE-DROUET. — Influence de la nature de l'alcool servant aux lavages sur la valeur de la capacité d'échange de cations des sols 69

F. LEMAIRE. — Remarques sur le dosage complexométrique du calcium et du magnésium dans les extraits végétaux avec précipitation préalable des phosphates par l'oxychlorure de zirconium 583

Informations.

C. JEANSON. — Micromorphologie du sol 693

Chronique des livres. 697

RECOMMANDATIONS AUX AUTEURS

Le manuscrit doit être dactylographié sur papier format 21 × 27, avec un double interligne, au recto seulement. Chaque page sera numérotée et des feuilles séparées seront utilisées pour les références bibliographiques, les tableaux, les légendes des figures et graphiques, etc.

Au début de chaque mémoire, on indiquera : — *le titre du mémoire :* il ne devra pas comporter d'abréviations ni de formules chimiques (sauf pour les isotopes) ; — *le nom des auteurs,* précédé des initiales du prénom pour les hommes, du prénom complet pour les femmes ; — *le nom des techniciens* ayant collaboré à l'étude relatée, précédé de la mention : avec la collaboration technique de... ; — *le nom de l'établissement,* dans lequel ont été effectuées les recherches et son adresse.

Les mémoires seront rédigés, autant que possible, d'après le plan ci-dessous :
a) *sommaire :* résumé suffisamment précis pour que sa lecture renseigne sur la nature du travail et son importance ; b) *introduction,* dans laquelle on indique l'objet des recherches entreprises en relation avec les travaux déjà effectués dans le domaine ; c) *techniques expérimentales et matériel utilisé,* en donnant, sous une forme concise, tous les détails nécessaires pour que le lecteur puisse répéter les expériences ; d) *résultats,* à présenter de la manière la plus brève possible ; e) *discussion et conclusion ;* f) *résumé* destiné à être traduit en anglais comportant une analyse *complète* de l'article ; g) *remerciments* pour les collaborations. les fonds, les dons... ; h) *références bibliographiques.*

Les travaux originaux en anglais doivent présenter la même composition que les mémoires rédigés en français, mais ils comportent obligatoirement un résumé français très *complet* placé en tête de l'article. Les figures, graphiques, tableaux et photographies seront sous-titrés en français.

Pour les autres documents (notes, mises au point, revues, rapports, etc.) l'auteur devra suivre un plan logique et le mettre en évidence par une titration appropriée.

Les références bibliographiques doivent être citées dans le texte de la manière suivante : (DUPONT et DUVAL 1954). Lorsque la référence comporte plus de trois auteurs, seul le premier auteur sera mentionné, suivi de : et *al.* A la fin de l'article, les références constituant la bibliographie doivent être citées par ordre alphabétique des noms d'auteurs, et par ordre de dates pour un même auteur.
Pour les articles : le (s) nom (s) de (s) auteur (s) suivi (s) des initiales du (des) prénom (s) ; la date de parution de l'article ; le titre de l'article (dans la langue originale pour l'allemand, l'anglais, l'italien, l'espagnol et en français dans tous les autres cas, avec indication entre parenthèses de la langue d'origine, sauf si l'auteur étranger a sous-titré dans l'une des quatre langues mentionnées) ; le titre du périodique en abrégé, selon la World List of Scientific Periodicals, ou le Bulletin Signalétique du C. N. R. S. ; le volume ; la première et la dernière page de l'article.
Pour les ouvrages : le nom de l'auteur avec les initiales du prénom ; la date de l'édition ; le titre complet de l'ouvrage dans la langue originale, sans abréviations (pour les langues utilisant des alphabets autres que l'alphabet latin, la traduction du titre sera donnée entre parenthèses, avec mention de la langue d'origine) ; le volume ; la première et la dernière page du paragraphe se rapportant aux résultats discutés, et, si l'on cite l'ouvrage en entier, le nombre de volumes et le nombre total de pages ; le numéro de l'édition s'il y en a plusieurs ; le nom de l'éditeur ; le lieu de l'édition. Si l'ouvrage est collectif, on indiquera en plus le nom de l'auteur du chapître cité, le nom des rédacteurs principaux, précédé de la mention « in », le titre de l'ouvrage.
La mention de « communications personnelles » ou « données non publiées » etc. doit être faite entre parenthèses. Lorsque l'auteur a relevé une référence dans une revue d' « Abstracts », le mentionner à la fin de la référence, entre parenthèses.

Les tableaux, dessins, graphiques, cartes, photographies, doivent être fournis à part. Les tableaux et figures doivent faire l'objet de deux numérotations distinctes, en chiffres arabes l'une et l'autre.
Les auteurs peuvent disposer leurs tableaux soit dans le sens de la largeur de la revue, soit dans le sens de la longueur. Dans le sens de la largeur, le total des signes et des espaces disponibles est de 100. Dans le sens de la longueur, il est de 155. Les tableaux en longueur, c'est-à-dire ceux pouvant diposer de 155 signes, ne seront admis que s'ils comprennent plus de 8 lignes de chiffres, de manière qu'une page entière de la revue ne soit pas occupée par un tableau très long et très étroit.
Les graphiques ne doivent pas faire double emploi avec les tableaux.
Les légendes et les énoncés des graphiques et dessins doivent être dactylographiés sur feuille séparée, et porter les numéros des figures.
Les graphiques, schémas, cartes, dessins d'appareils seront envoyés *à l'état de projets,* leur exécution définitive étant confiée au Bureau de Dessin de l'I. N. R. A. Seules deux réductions à l'impression sont admises : *sout* × 0,5. *soit* × 0,25.

Il est rappelé que le format utile des Annales est : 19 × 12,5 cm ; ces dimensions ne doivent pas être dépassées.
Photographies : Il est recommandé de fournir des épreuves bien contrastées sur papier blanc, et de préférence en format 9 × 12, Si les photographies doivent être associées pour constituer des planches, on adoptera les normes suivantes : 2 photos 9 × 12, 4 photos 9 × 5,5, 6 photos 5,5 × 5,5. Dans ce cas, chaque photo devra porter un numéro en chiffres arabes visible après clichage.
Les légendes des photographies doivent être dactylographiées sur feuilles séparés et porter les numéros des figures.

Correction des épreuves : les auteurs recevront deux épreuves à corriger. Les corrections « d'auteur » ne sont autorisées que sur le premier jeu d'épreuves.

Envoi du manuscrit : M. CHAMINADE, Centre national de Recherches agronomiques, Versailles (Seine-et-Oise), France. On demande deux exemplaires.